N° d'enregistrement
au C. N. R. S.

A. O. 6526

Article principal
recouvrant en partie

la thèse
présentée pour l'obtention du grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

par André BURNEAU

Spectres d'absorption dans le proche infrarouge de l'eau en solution
Transitions vibrationnelles simultanées d'un donneur et d'un accepteur de protons

soutenue le 11 mai 1973

devant la Commission d'examen composée de :

M. BARCHEWITZ — Président

Mlle JOSIEN

M. MAGAT

M. SANDORFY — Examinateurs

M. CORSET

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A.O. 6526

Article principal

recouvrant en partie

la THESE
présentée pour l'obtention du grade de
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

Par André BURNEAU

Spectres d'absorption dans le proche infrarouge de l'eau en solution
nsitions vibrationnelles simultanées d'un donneur et d'un accepteur de protons

---

Soutenue le 11 mai 1973

devant la Commission d'examen composée de :

M. BARCHEWITZ	Président
Mlle JOSIEN	Examinateurs
M. MAGAT	
M. SANDORFY	
M. CORSET	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Extrait du *Journal de Chimie Physique*, 1972, n° 1 p. 142.

N° 23. — I. SPECTRES D'ABSORPTION, ENTRE 1 000 ET 11 000 CM^{-1}, DES MOLÉCULES H_2O, D_2O ET HOD LIBRES ET EN INTERACTION AVEC DES BASES, EN SOLUTIONS DILUÉES (*),

par André Burneau et Jacques Corset.

(Laboratoire de Spectrochimie Moléculaire, Université Paris VI, 9, quai Saint-Bernard, 75-Paris, 5e).

(*Manuscrit reçu le* 28.7.71)

SOMMAIRE

Les spectres d'absorption des molécules H_2O, D_2O et HOD solutions diluées sont analysés à la fois dans la région des rations fondamentales et dans celle des premières transi- ns harmoniques et de combinaisons. L'étude porte sur la lécule d'eau quasi libre et sur les complexes 1-1 OH ... B, DOD ... B, DOH ... B, HOD ... B) et 1-2 ... HOH ... B) en solutions binaires ou ternaires; les es B utilisées sont l'hexaméthylphosphorotriamide et les ons halogénures de sels d'ammonium quaternaire. Lorsque molécule d'eau en solution conserve la symétrie C_{2v}, les ctres sont caractérisés, comme à l'état gazeux, par une te différence d'intensité entre les transitions de symétrie et celles de symétrie A_1 difficilement observables. L'abaisse- nt de la symétrie par substitution isotopique (HOD) ou complexation rend observable un plus grand nombre transitions. Les spectres des complexes 1-1 sont discutés détail; ils comportent des bandes plus étroites que celles HOD en solution dans le tétrachlorure de carbone. Il est s facile de déceler la formation des différents complexes l'étude des transitions harmoniques et de combinaison par celle des vibrations fondamentales : dans le cas des eractions eau-hexaméthylphosphorotriamide, les bandes oites et intenses à 5 297 et 7 203 cm^{-1}, mettant en jeu des rateurs non associés, caractérisent les complexes 1-1; bande vers 5 150 cm^{-1} correspond aux complexes 1-2. Ces ultats peuvent être utilisés, en particulier, pour discuter le ctre de l'eau liquide pure.

SUMMARY

Absorption spectra of H_2O, D_2O and HOD molecules in ute solutions have been analysed in the regions of overtones l combinations as well as of fundamentals. The study has n done on the free water molecules, in an inert solvent, l on the 1-2 (B ... HOH ... B) and 1-1 complexes OH ... B, DOD ... B, DOH ... B, HOD ... B), in binary ternary solutions; the bases B used are hexamethylphos- rotriamide and halogenide ions of tetraalkylammonium s. When the H_2O molecule keeps the C_{2v} symmetry in solution, the spectra show, as in the gaseous state, a large erence of intensity between transitions of B_1 and A_1 mmetries, the A_1 ones being hardly seen. By lowering of symmetry, either by isotopic substitution (HOD) or complexation, a larger number of transitions is observed. spectra of the 1-1 complexes are discussed in detail; y include narrower bands than those of HOD in carbon achloride solution. It is easier to detect the formation the different complexes by studying overtones and com- ations rather than fundamentals : for water-hexamethyl- phosphorotriamide interactions, the narrow and intense bands at 5 297 and 7 203 cm^{-1}, involving non bonded vibrators, are characteristic of the 1-1 complexes; the band around 5 150 cm^{-1} is related to the 1-2 complexes. These results may be useful, for instance, for discussing the spectrum of the pure liquid water.

Introduction.

A cause de sa complexité, le spectre de vibration de l'eau liquide ordinaire a été interprété de façon divergente, en particulier en ce qui concerne l'existence de groupements OH non associés ([1–7]).

Le spectre de l'eau en solution diluée est plus favorable à l'étude des complexes moléculaires. Saumagne ([8]), puis divers auteurs ([9, 10]), ont précisé la nature des interactions avec les solvants basiques par l'étude des vibrations fondamentales de valence : en faisant varier la concentration du solvant accepteur de proton dans une solution ternaire eau-base-solvant inerte, on met en évidence deux types de complexes, 1-1 et 1-2, dans lesquels une molécule d'eau est associée à une ou deux molécules de base; le complexe 1-2 apparaît avec les grandes concentrations en accepteur. Le calcul a permis de confirmer cette interprétation des spectres et de la généraliser à tout groupement XH_2 ([11–13]). Si l'on utilise comme base des anions halogénures, il y a formation quasi systématique de complexe 1-1 ([10]); cependant, les sels étant peu solubles dans les solvants inertes, seuls des halogénures d'ammonium quaternaire ont été utilisés.

Il existe peu d'analyses du spectre de l'eau en solution portant à la fois sur le moyen et le proche infrarouge. La principale est celle de Greinacher, Lüttke et Mecke publiée en 1955 ([14]); elle est limitée à la molécule H_2O en solutions binaires, et par suite compliquée par la formation de liaisons hydrogène sur les deux protons de la molécule d'eau, dans les solvants basiques. C'est pourquoi nous avons entrepris d'étudier entre 1 000 et 11 000 cm^{-1} l'influence de chaque type d'interactions sur les transitions fondamentales, harmoniques et de combinaisons des trois molécules isotopiques H_2O, D_2O et HOD ([15]). Dans ce premier mémoire, nous examinerons plus particulièrement, à partir de solutions ternaires diluées en base, le spectre de la molécule

*) Ce travail fait partie de la thèse de Doctorat ès nces physiques de André Burneau, enregistrée au CNRS s le numéro : AO 6526.

d'eau ayant un vibrateur libre dans un environnement pratiquement inerte; cette analyse sera facilitée par l'étude préalable des solutions binaires eau-solvant inerte. Dans les deux articles suivants, nous discuterons l'influence des interactions moléculaires sur l'anharmonicité des vibrations et les fréquences harmoniques ([16], [17]).

A. — Solutions binaires eau-solvant inerte ou peu actif.

1. — *Notations.*

Dans ces solvants, nous admettons que les molécules H_2O et D_2O ont la symétrie C_{2v} comme à l'état gazeux, les coordonnées normales Q_1 et Q_3 correspondant aux vibrations de valence symétrique et antisymétrique par rapport à l'axe C_2 et au plan diédral. Pour la molécule HOD, de symétrie C_s, les vibrateurs OH et OD sont pratiquement découplés : nous faisons correspondre Q_1 et Q_3 aux vibrations de valence OD et OH respectivement. Dans tous les cas, Q_2 décrit la déformation angulaire.

Toutes les transitions vibrationnelles des trois molécules isotopiques sont actives en absorption et en diffusion. De façon générale, nous notons les transitions froides : $\nu(v_1v_2v_3) = v_1\nu_1 + v_2\nu_2 + v_3\nu_3$, les nombres quantiques vibrationnels entre parenthèses étant relatifs à l'état final. L'écriture $\nu(v_1v_2v_3)$ (HOD) précise de plus quelle est la molécule, ou le complexe, qui subit la transition [1].

2. — *Résultats expérimentaux.*

Nous avons examiné le spectre des molécules H_2O, D_2O et HOD en solution dans le tétrachlorure de carbone (fig. 1 et courbes *a* des fig. 4, 5 et 6) et celui de H_2O dans le chloroforme et le chlorure de méthylène (fig. 2), ces deux derniers solvants, faiblement donneurs de protons, ayant été employés pour étudier les interactions eau-sels. Notre attribution est résumée dans les tableaux I à III.

3. — *Analyse des spectres.*

a) Solutions dans le tétrachlorure de carbone.

L'ensemble du spectre observé correspond essentiellement aux molécules d'eau monomères, car nous

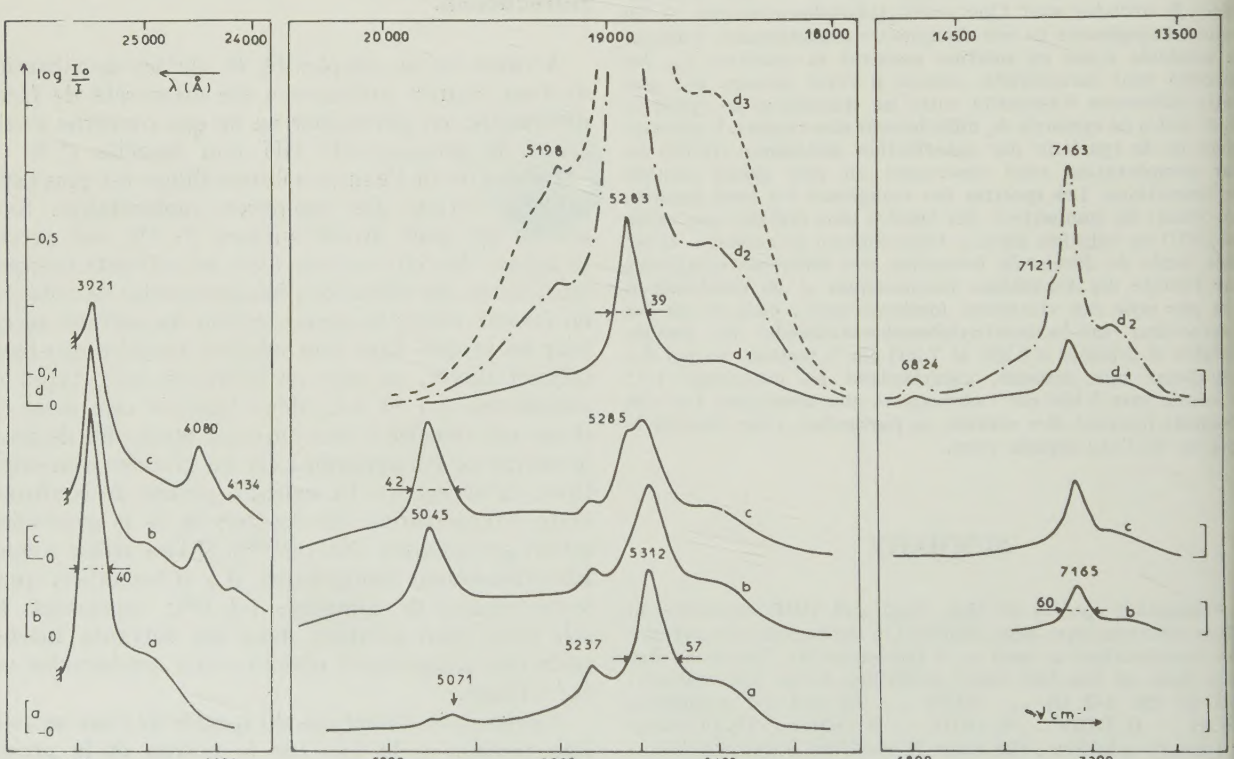


Fig. 1. — Spectres des molécules H_2O, D_2O et HOD en solutions dans le tétrachlorure de carbone. [2]. $l = 100$ cm. Les courbes (*a*), (*b*) et (*c*) ont été obtenues avec des solutions qui renferment approximativement la même quantité d'eau, le taux en deutérium diminuant dans l'ordre (*a*), (*b*), (*c*) : la solution (*a*) renferme D_2O pratiquement pur (> 99 %), tandis que la solution (*c*) contient une proportion notable de HOD (≠ 20 %). Les courbes (*d*1), (*d*2), (*d*3) correspondent au spectre de H_2O pur, les concentrations croissant dans l'ordre (d1), (*d*2), (*d*3). Tous les enregistrements ont été effectués à 33 ± 3 °C, sauf (*d*3) (40 °C).

[1] Les lettres δ et ν peuvent aussi désigner les vibrations de déformation angulaire et de valence (ν_1 et ν_3 sont alors remplacés par ν_{OD} et ν_{OH} pour HOD ou ν_s et ν_a pour H_2O et D_2O).

[2] Les abscisses sont linéaires en longueurs d'ondes; cependant, c'est en cm^{-1} que les maximums d'absorption sont repérés et les largeurs à mi-hauteur exprimées.

TABLEAU I

Nombres d'ondes dans le vide (en cm^{-1}) des transitions observées pour H_2O (a).

trib.	(H_2O)				$(H_2O)_{1-1}$				$(H_2O)_{1-2}$
$(v_1v_2v_3)$	vapeur	CCl_4	$CHCl_3$	CH_2Cl_2	HMPT	HMPT	Bu_4NBr	Et_4NCl	HMPT
					+ CCl_4	+ CS_2	+ CCl_4	+ $CHCl_3$	+ CCl_4
	(d)	(*)	(**)	(**)	(*)	(*)	(**)	(**)	(*)
(010)	1595(c)	-	1601	1605	1630	-	1620	1626	#1650
			(15)	(20)					
(020)	3151	#3160(f)	-	-	3216	3214	3195	3205	-
		(**)			(35)		(50)		
(100)	3657(b)	3619	3605	3600	3385	3373	3366	3345	3450
					(125)	(110)	(140)		
(001)	3756(b)	3710	3694	3686	3684	3676	3672	3662	3500
		(40)	(34)	(38)	(12)	(11)	(16)		
(030)	-	-	-	-	4760	-	-	-	-
(110)	-	5198	-	-	5008	-	#4970	#4970 ?	-
					(120)		(180)		
(011)	5332	5283	5272	5268	5297	-	5271	5268	5151
		(39)	(33)	(36)	(20)		(23)		
(021)	6874	6824	6820	6819	6866	-	6831	6827	-
(200)	-	7121ép	-	-	# 6400 ?	-	-	# 6330 ?	6410
(101)	7252	7163	7139	7129	# 7070	-	# 7040	-	6965
(002)	-	-	# 7300 ?	-	7203	-	7178	7145	-
(111)	8807	8717	-	-	-	-	-	-	-
(012)	-	-	-	-	8802	-	-	-	-
(201)	10613	10488	-	-	-	-	-	-	-
(003)	11032	-	-	-	#10497	-	-	-	-

) Pour l'eau en solution, les nombres d'ondes ont été mesurés au maximum des bandes d'absorption. La précision : estimée de 1 à 7 cm^{-1} suivant la forme des bandes ; les mesures peu précises sont signalées par #. La largeur mi-hauteur de certaines bandes (en cm^{-1}) est portée entre parenthèses en dessous du nombre d'ondes. T # 30°C.

) Réf. ([29]) ; (c) Réf. ([20]) ; (d) Réf. ([30]) ; (e) Réf. ([31]).

Mesure effectuée vers 60°C.

) Enregistrements effectués sur un spectromètre BECKMAN IR 12 en dessous de 4000 cm^{-1}.

*) Enregistrements effectués sur un spectromètre PERKIN ELMER 521 en dessous de 4000 cm^{-1}.

avons pas détecté, à la précision de nos mesures, absorption qui pourrait correspondre à de l'eau itoassociée [fig. 1 et fig. 3 de la référence ([19])].

En dessous de 3 900 cm^{-1}, on attend les transitions ndamentales et la première harmonique de la vibra-on de déformation : seules les vibrations de valence t été souvent étudiées. Au-dessus de 3 900 cm^{-1}, n'existe que des résultats fragmentaires ([4, 14]). otre attribution a été réalisée en faisant varier la oportion de molécules isotopiques (fig. 1) et par férence à l'état gazeux pour lequel les transitions symétrie B_1, pour H_2O et D_2O, sont beaucoup us intenses que celles de symétrie A_1.

Région spectrale en dessous de 3 900 cm^{-1}.

Pour la molécule H_2O, les bandes ν_1 et ν_3 sont superposées à des ailes attribuées aux mouvements de rotation en solution ([18]). Leur recouvrement empêche de répartir l'absorption sous-jacente à chacune des transitions. Nous avons déjà montré que sous l'effet du refroidissement les bandes s'affinent et se déplacent un peu vers les basses fréquences; entre 60 et 0 °C, les fréquences aux maximums de ν_1 et ν_3 diminuent de 4 à 5 cm^{-1} ([19]).

Pour D_2O, les transitions ν_1 et ν_3 se présentent de façon analogue, mais avec une intensité plus

faible. Comme pour H_2O, le rapport des coefficients d'absorption aux maximums de ν_3 et ν_1 est égal à 2,3.

Les bandes d'absorption ν_1 et ν_3 de HOD sont situées dans les massifs des vibrations de valence de D_2O et H_2O. A cause de l'impossibilité d'isoler l'espèce HOD, leurs profils ont été obtenus par soustraction graphique des absorptions de D_2O et H_2O purs ([15]). Ces bandes sont accompagnées d'ailes dissymétriques, plus intenses vers les hautes fréquences. Le rapport de leur surface est voisin de 2, comme le prévoit la théorie pour des absorptions de vibrateurs harmoniques OH et OD non couplés. Ces absorptions sont relativement larges : une trentaine de cm^{-1} à mi-hauteur (tableau III).

TABLEAU II

Nombres d'ondes dans le vide (en cm^{-1}) des transitions observées pour D_2O (a).

Attrib.	(D_2O)		$(D_2O)_{1-1}$			
$\nu(v_1v_2v_3)$	vapeur (c)	CCl_4 (*)	HMPT + CCl_4 (*)	HMPT + CS_2 (*)	Bu_4NBr + CCl_4 (**)	Et_4NCl + $CHCl_3$ (**)
ν (010)	1178	-	-	-	-	-
ν (020)	-	-	2375	2375	-	
ν (100)	2672	2644	2496 (79)	2490 (74)	2485	# 2490
ν (001)	2788	2753 (37)	2722 (11)	2716 (8)	2713	2705
ν (011)	3956	3921 (40)	3913 (16)	-	3892	3889
ν (021)	5105	5071	5076ép	-	-	
ν (200)	5292	5237	-	-	-	-
ν (101)	5374	5312 (57)	# 5207	-	-	# 5170 ?
ν (002)	-	-	5361	-	-	5297 ?
ν (111)	6533	6469	-	-	-	-
ν (012)	-	-	6541	-	-	-

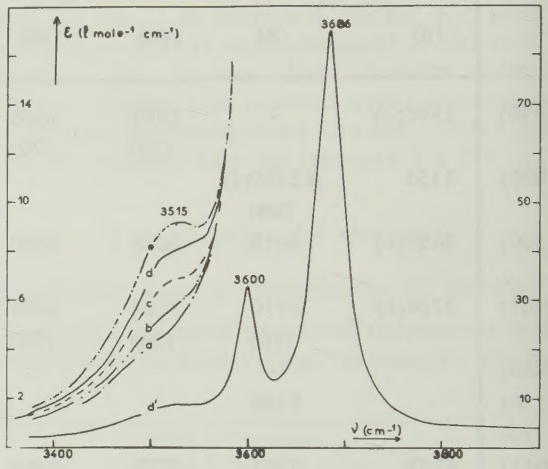


Fig. 2. — Spectres de la molécule H_2O en solution dans le chlorure de méthylène.
Concentrations (mole/l) : (*a*) 0,01 ; (*b*) 0,02 ; (*c*) 0,06 ; (*d*) et (*d'*) 0,09 ; (*e*) saturée (≠ 0,12). Les courbes (*a*, *b*, *c*, *d*, *e*) doivent être lues par rapport à l'échelle de gauche, (*d'*) par rapport à celle de droite.

TABLEAU III

Nombre d'ondes dans le vide (en cm^{-1}) des transitions observées pour HOD (*a*).

Attrib.	(HOD)		$(HOD)_{1-H-1}$				$(HOD)_{1-D-1}$			
$\nu(v_1v_2v_3)$	vapeur (c)	CCl_4 (*)	HMPT + CCl_4 (*)	HMPT + CS_2 (*)	Bu_4NBr + CCl_4 (**)	Et_4NCl + $CHCl_3$ (**)	HMPT + CCl_4 (*)	HMPT + CS_2 (*)	Bu_4NBr + CCl_4 (**)	Et_4NCl + $CHCl_3$ (**)
ν (010)	1403(e)	1405 (24)	-	-	-	-	1400 (28)	-	-	-
ν (020)	2782	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ν (100)	2724	2694 (28)	3387 (< 140)	3379	# 3380	3365	2500 (< 95)	2493	2496	-
ν (001)	3707	3665 (32)	2705 (# 10)	2700 ?	2696	# 2690	3676 (< 14)	3669	3664	3652
ν (030)	4146	4134	-	-	-	-	-	-	-	-
ν (110)	4100	4080	4860	-	-	# 4820 ?	-	-	-	-
ν (011)	5090	5045 (42)	-	-	-	-	5053	-	-	5035
ν (021)	6452	# 6405	-	-	-	-	6406	-	-	-
ν (200)	5364	# 5285 ?	-	-	-	-	-	-	-	-
ν (101)	6416	6347	-	-	-	-	-	-	-	-
ν (002)	-	7165 (60)	5323	-	-	-	7188	-	-	-

(*), (**), (a-f) : voir tableau I.

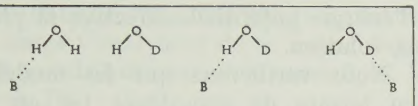
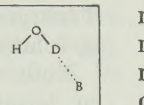
Distinction des molécules	 $(H_2O)_{1-1}$	(HOD)	$(HOD)_{1-H-1}$	 $(HOD)_{1-D-1}$
Vibrations fondamentales ν_2	δ_{ass}	δ	δ_{ass}	δ'_{ass}
ν_1	$\nu_{OH, ass}$	ν_{OD}	$\nu_{OH, ass}$	$\nu_{OD, ass}$
ν_3	$\nu_{OH, lib}$	ν_{OH}	$\nu_{OD, lib}$	$\nu_{OH, lib}$

Fig. 3. — Notations applicables x complexes 1-1 (B = molécule acceptrice de proton).

Toutes les fréquences des vibrations fondamentales valence des trois espèces isotopiques sont abaissées environ 1 % par rapport à l'état gazeux; cependant, our H_2O et D_2O, la diminution de fréquence est us grande pour ν_3 que pour ν_1, ce qui sera discuté térieurement ([17]).

A cause de la faible solubilité de l'eau et de l'absorption du tétrachlorure de carbone, seule la bande de bration fondamentale de déformation de HOD pu être observée à une fréquence d'ailleurs très isine de celle mesurée à l'état gazeux. Elle est ssymétrique et s'élargit fortement quand la mpérature augmente. Son intensité est relativement élevée, les coefficients d'absorption aux maxiums de ν_1, ν_2 et ν_3 étant respectivement dans le pport 1/3/2 environ.

Pour aucune des trois molécules isotopiques, la ansition $\nu(020)$ n'a été observée à température dinaire. Vers 64 °C, sous une épaisseur de 7,5 cm, ne solution saturée en H_2O présente cependant ne absorption mal définie vers 3 160 cm^{-1} que nous tribuons à $\nu(020)$.

Région 3 900-4 200 cm^{-1} (fig. 1).

Dans le spectre de l'eau lourde de haute concenation en deutérium, la bande à 3 921 cm^{-1} corresond certainement à l'espèce D_2O (spectre *a*): le est attribuée à la combinaison $\nu(011)$ de symétrie . Elle présente une aile de rotation vers les hautes équences; nous n'avons pas pu observer le côté s basses fréquences.

Quand le taux de deutérium diminue (spectres *b* *c*), deux nouvelles absorptions apparaissent à 080 et 4 134 cm^{-1}; leur profil est déformé par l'aile $\nu(011)$ (D_2O) qui subsiste. Elles correspondent à la olécule HOD, car il n'existe aucune transition de $_2O$ dans cette région (tableaux I et III); nous attrions la bande la plus intense à la combinaison 110) et la plus faible à l'harmonique $\nu(030)$. Pour OD gazeux, en effet, ces deux transitions à 4 100 4 146 cm^{-1}, ont pratiquement la même intensité cause d'une forte résonance ([20]); par dissolution ns le tétrachlorure de carbone, les niveaux (110) (030) s'écartent parce que $\nu(100)$ diminue de cm^{-1} et $\nu(010)$ augmente de 2 cm^{-1} environ ableau III). Si la constante K_{122} de l'énergie potenelle n'a pas été beaucoup modifiée par rapport l'état gazeux ([16], [20]), la résonance entre les deux veaux diminue et laisse prévoir que les deux bandes n'auront plus, en solution, la même intensité. L'apparition de $\nu(030)$ indique cependant une résonance résiduelle qui sera confirmée par la mesure des coefficients d'anharmonicité ([17]).

Région 5 000-5 500 cm^{-1} (fig. 1).

Le spectre de H_2O comporte une bande centrale, à 5 283 cm^{-1}, flanquée d'absorptions latérales (spectres *d*1, *d*2, *d*3). Pour l'essentiel, cet ensemble correspond à $\nu(011)$ de symétrie B_1 [3]. Lorsque la concentration en H_2O est assez grande (courbe *d*3), une absorption faible, à 5 198 cm^{-1}, se distingue nettement des ailes par son maximum aigu: elle doit être attribuée à $\nu(110)$, de type A_1. Au contraire, l'absorption large du côté des hautes fréquences, avec un maximum vers 5 400 cm^{-1} appartient à la transition $\nu(011)$ puisque la contribution de $\nu(110)$ à l'ensemble est négligeable. Les ailes de rotation de $\nu(011)$ sont donc nettement dissymétriques et plus intenses vers les hautes fréquences.

La comparaison des spectres (*a*) à (*c*) montre que l'absorption à 5 045 cm^{-1} est attribuable à $\nu(011)$ (HOD). L'interprétation de l'épaule vers 5 285 cm^{-1} est ambiguë: $\nu(200)$ (HOD) peut y contribuer en même temps que $\nu(011)$ (H_2O) (courbe *d*1). En opposition, il est clair que les absorptions à 5 071, 5 237 et 5 312 cm^{-1} correspondent à D_2O. Par analogie avec le spectre de D_2O vapeur ([20]), nous attribuons la bande la plus intense de fréquence 5 312 cm^{-1} à $\nu(101)$ de type B_1, la bande voisine à $\nu(200)$ de type A_1 et enfin l'absorption la plus faible située à 5 071 cm^{-1}, à la combinaison $\nu(021)$ de type B_1. Le rapport des intensités à l'état gazeux 100/20/8 ([20]) est à peu près maintenu en solution. Nous n'avons pas détecté $\nu(002)$ (D_2O); nous pensons en effet que l'absorption latérale du massif à 5 300 cm^{-1} vers les hautes fréquences (spectre *a*), doit être attribuée essentiellement à une aile de rotation de $\nu(101)$.

Région 6 800-7 400 cm^{-1} (fig. 1).

Dans ce domaine spectral, aucune absorption n'a été observée pour l'espèce D_2O.

Le spectre de H_2O (courbes *d*1 et *d*2) comporte un massif vers 7 150 cm^{-1} analogue à celui qui se situe, pour D_2O, vers 5 300 cm^{-1}. La composante de basse fréquence, vers 7 121 cm^{-1}, n'est pas résolue; elle doit être attribuée à $\nu(200)$, tandis que la bande principale correspond à $\nu(101)$. Il n'est pas étonnant que ces deux transitions soient moins bien résolues pour H_2O que pour D_2O ([16]); en effet, pour H_2O, l'écart entre $\nu(001)$ et $\nu(100)$ est plus petit (tableaux I et II) et la résonance de Darling et Dennison peut perturber les niveaux (200) et (002) ([21]). Contrairement à Greinacher et coll. ([14]), nous ne pensons pas que l'absorption de haute fréquence, vers 7 270 cm^{-1}, puisse être attribuée totalement à $\nu(002)$. Comme pour D_2O, il s'agit surtout du pied

[3] Comme pour D_2O, la largeur à mi-hauteur de cette bande est voisine de celle de la fondamentale ν_3 (tableau I).

de la bande dissymétrique $\nu(101)$. Enfin, l'absorption à 6 824 cm^{-1} correspond à $\nu(021)$.

Les courbes (*b*) et (*c*) comportent une absorption à 7 165 cm^{-1} dont la fréquence est très proche de celle de la transition $\nu(101)$ (H_2O). Mais dans la solution (*c*), il y a absence presque complète de molécules H_2O : en effet, bien que les courbes (*c*) et (*d*1) aient des absorbances voisines, la première ne présente pas d'épaule à 7 121 cm^{-1}. La bande simple à 7 165 cm^{-1} correspond donc à $\nu(002)$ (HOD). Sa largeur à mi-hauteur est d'environ 60 cm^{-1}, soit le double de celle de $\nu(001)$ (HOD).

b) Solutions dans le chlorure de méthylène et dans le chloroforme.

Dans ces solvants, les bandes correspondant aux transitions ν_1 et ν_3 ne manifestent pratiquement pas d'ailes de rotation (fig. 2). Cependant, pour les solutions assez concentrées de H_2O dans le chlorure de méthylène, ce massif comporte une absorption large vers les basses fréquences (courbes *d'*) : il ne s'agit pas d'une aile de rotation mais d'une autoassociation de l'eau. En effet, la figure 2 représente l'évolution du coefficient d'absorption dans la région 3 400-3 600 cm^{-1}, en fonction de la concentration en eau : on voit qu'une absorption nouvelle apparaît vers 3 515 cm^{-1} quand on passe de 0,01 à 0,12 mole/l environ. Un phénomène analogue a été observé pour les solutions d'eau dans le dichloro-1,2 éthane ([22]).

Malgré la plus grande solubilité de l'eau dans le chloroforme et le chlorure de méthylène, l'absorption propre de ces solvants les rend en fait moins favorables à l'étude des harmoniques et des combinaisons de l'eau.

B. — Solutions ternaires eau-solvant inerte-accepteur de protons.

Dans le cas de liaisons hydrogènes relativement faibles, les bandes d'absorption d'une molécule d'eau en interaction avec une base restent dans les régions spectrales où elles apparaissaient avec les solutions dans un solvant inerte et leur largeur est modérée; la molécule d'eau conserve donc en partie son individualité, et l'on peut interpréter le spectre de vibration en ne faisant intervenir que les trois coordonnées normales internes en première approximation [4]. En mesurant les fréquences aux maximums d'absorptions, nous admettons de plus que nous étudions l'ensemble des transitions d'une molécule d'eau dont les vibrations internes sont régies par la surface d'énergie potentielle effective la plus probable dans la solution.

Nous vérifierons que les modèles d'interactions en termes de complexes 1-1 ou 1-2 conviennent en général pour interpréter nos spectres. Dans le complexe 1-2, admettant que la perturbation est symétrique, nous utiliserons les notations définies plus haut. Au contraire, dans les complexes 1-1, le potentiel effectif de perturbation est dissymétrique; par définition, nous faisons correspondre la coordonnée normale Q_1 à l'élongation du vibrateur dit « associé », c'est-à-dire le plus perturbé par liaison hydrogène, Q_3 à l'élongation du vibrateur « libre », non engagé dans une liaison hydrogène, et Q_2 à la déformation de l'angle. La figure 3 indique la correspondance approchée en termes de vibrations de valence ou de déformation, libres ou associées; nous verrons en effet que les deux vibrateurs des molécules H_2O ou D_2O sont pratiquement découplés si la perturbation est suffisamment dissymétrique. Pour la molécule HOD, nous devons envisager deux complexes 1-1, B...HOD et B...DOH; les notations 1-H-1 ou 1-D-1 signifient que l'on est en présence d'une molécule HOD en interaction par son atome d'hydrogène ou de deutérium avec une seule molécule acceptrice; les quantités de chaque complexe sont statistiquement égales à chaque instant, à l'effet isotopique près.

Nous définissons donc les transitions à partir de l'état fondamental par trois nombres quantiques seulement, comme pour la molécule isolée. La symétrie de la molécule d'eau en interaction étant au plus C_{2v}, toutes les transitions sont actives en infrarouge et en RAMAN.

1. — *Résultats expérimentaux.*

Nous avons étudié le spectre des molécules H_2O, D_2O et HOD dans des solutions ternaires eau-base-solvant pratiquement inerte. Les bases utilisées sont d'une part l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT), $[(CH_3)_2N]_3PO$ (fig. 4 à 8) [5], et d'autre part les ions halogénures du bromure de tétrabutylammonium (Bu_4NBr) et du chlorure de tétraéthylammonium (Et_4NCl).

Pour l'étude des interactions eau-HMPT, nous avons choisi comme solvants inertes le tétrachlorure et le sulfure de carbone. Pour étudier les complexes eau...anion, nous avons utilisé les mélanges Bu_4NBr-tétrachlorure de carbone et Et_4NCl-chloroforme, Et_4NCl étant insoluble dans le tétrachlorure de carbone; cependant, nous avons observé moins de transitions qu'avec les solutions de HMPT, parce que nous ne disposions pas de l'équipement nécessaire.

Les spectres de l'eau en interaction avec le HMPT constituent un exemple typique que nous présente-

[4] *Note ajoutée sur épreuve :* les spectres que nous avons obtenus depuis la rédaction de ce manuscrit avec d'autres accepteurs de protons non seulement hydrogénés mais aussi deutériés [$(CH_3)_2CO$ et $(CD_3)_2CO$, CH_3CN et CD_3CN] montrent que les absorptions dans la région 6 400-6 500 cm^{-1} ne doivent pas être attribuées aux seules molécules H_2O : il s'agit de transitions de combinaisons mettant en jeu simultanément des vibrations de la molécule d'eau et des molécules de bases en interaction (A. BURNEAU et J. CORSET. — *J. chem. Phys.*, 1972, **56**, 662).

[5] Le HMPT est une base forte, très utilisée dans les synthèses organiques ([23]), qui possède un fort moment dipolaire (4 à 5 D) et une constante diélectrique moyenne ($\varepsilon = 30$). Les spectres du HMPT et de ses composés de coordination avec le chlorure de zinc et le trifluorure de bore ont été étudiés récemment ([24]).

rons d'une façon détaillée (fig. 4 à 8). Les spectres avec les autres bases s'analysent de la même façon. L'ensemble de nos attributions est résumé dans les tableaux I, II et III.

2. — *Analyse du spectre des solutions eau-hexaméthylphosphorotriamide-tétrachlorure de carbone.*

Nous avons examiné d'une part l'influence, sur le spectre de la molécule H_2O, de la proportion de HMPT en milieu ternaire eau-HMPT-tétrachlorure de carbone (fig. 4, 5 et 6) et d'autre part le spectre des molécules HOD et D_2O engagées dans des complexes 1-1 (fig. 7 et 8).

a) Spectre de la molécule H_2O en fonction de la proportion de HMPT : complexes 1-1 et 1-2.

En vue de faciliter la comparaison des différentes régions spectrales, nous désignons les courbes qui correspondent aux mêmes fractions molaires en HMPT par les mêmes lettres dans les figures 4, 5 et 6 [6]. Pour comparaison, nous avons rappelé sur la figure 5 le spectre de H_2O liquide pur (courbe *h*).

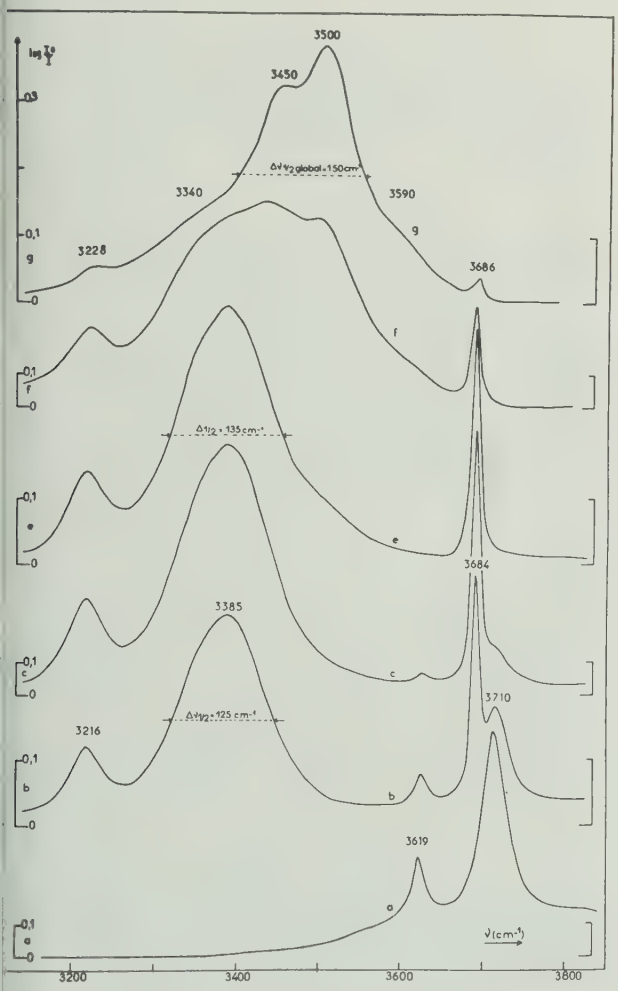


Fig. 4. — Spectres de H_2O en solution dans le mélange HMPT-tétrachlorure de carbone en proportion variable [6].
Concentration en H_2O (mole/l) # (*a*) 0,008; (*b*) 0,002; (*c*) 0,005; (*e*) 0,03; (*f*) 0,4; (*g*) 1.
Épaisseur de cuve (cm) : (*a*) 3; (*b*) 5; (*c*) 2; (*e*) 0,2; (*f*) 0,02; (*g*) 0,005.

Région 3 150-3 800 cm^{-1} (fig. 4).

Cette région où apparaissent les vibrations fondamentales de valence a été souvent utilisée pour étudier les interactions en solution ([8-10]) : la formation du complexe 1-1 s'accompagne essentiellement d'un grand abaissement de fréquence de la vibration ν_1 ; en opposition, c'est la vibration ν_3 qui est la plus perturbée lors du passage au complexe 1-2 ([11, 12, 16]).

L'addition progressive de HMPT provoque la disparition des molécules libres, comme en témoigne la diminution d'absorbance à 3 619 et 3 710 cm^{-1} et l'apparition d'absorptions caractéristiques du complexe 1-1, une bande étroite à 3 684 cm^{-1} (ν_3) et une bande large à 3 385 cm^{-1} (ν_1). La largeur à mi-hauteur de ν(001), difficile à évaluer avec précision à cause du reste d'absorption des molécules libres, est au plus de 12 cm^{-1}. La bande ν(020), à 3 216 cm^{-1}, est beaucoup plus intense que pour la molécule libre.

Avec l'augmentation de la concentration en HMPT, une nouvelle bande apparaît vers 3 500 cm^{-1} : elle n'est pas encore définie pour la fraction molaire 0,03 en HMPT (courbe *e*), tandis que pour la fraction molaire 0,2 (courbe *f*), le massif correspondant aux vibrations fondamentales associées devient très large. La solution de H_2O dans le HMPT pur ne présente qu'un massif relativement étroit, qui confirme cette évolution (courbe *g*) : les bandes vers 3 450 et 3 500 cm^{-1} sont dues à des molécules d'eau en interaction par leurs deux hydrogènes : nous les attribuons à ν(100) et ν(001) $(H_2O)_{1-2}$ [7]. Cependant la bande fine à 3 686 cm^{-1} témoigne de la présence d'un peu de complexe 1-1 dans la solution binaire. Par suite, il est vraisemblable que la bande faible vers 3 228 cm^{-1} et l'épaule vers 3 340 cm^{-1} correspondent aux molécules $(H_2O)_{1-1}$ restantes. L'épaulement vers 3 590 cm^{-1} sera discuté plus loin.

Région 4 700-5 500 cm^{-1} (fig. 5).

Pour la fraction molaire 0,005 en HMPT correspondant essentiellement à la formation de complexes 1-1 (courbes *c*1 et *c*2), on observe une bande fine à 5 297 cm^{-1} et deux bandes larges à 5 008 et 4 760 cm^{-1} : nous les attribuons respectivement aux transitions ν(011), ν(110) et ν(030) de l'espèce $(H_2O)_{1-1}$. La bande ν(011) qui met en jeu le vibrateur libre a un

[6] Fraction molaire en HMPT dans le mélange HMPT-CCl_4 : (*a*) 0; (*b*) 0,001; (*c*) 0,005; (*d*) 0,01; (*e*) 0,03; (*f*) 0,2; (*g*) 1; (*h*) 0.

[7] L'augmentation de fréquence de la bande ν_1 (tableau I) peut provenir de la diminution des interactions moléculaires quand on passe du complexe 1-1 au complexe 1-2. Avec des amines primaires, nous avons interprété antérieurement un phénomène analogue par une résonance de Fermi avec $2\delta(NH_2)_{1-2}$ ([13]). Pour $(H_2O)_{1-2}$, nous n'avons pas repéré l'harmonique de la déformation qui est très intense dans le cas des amines.

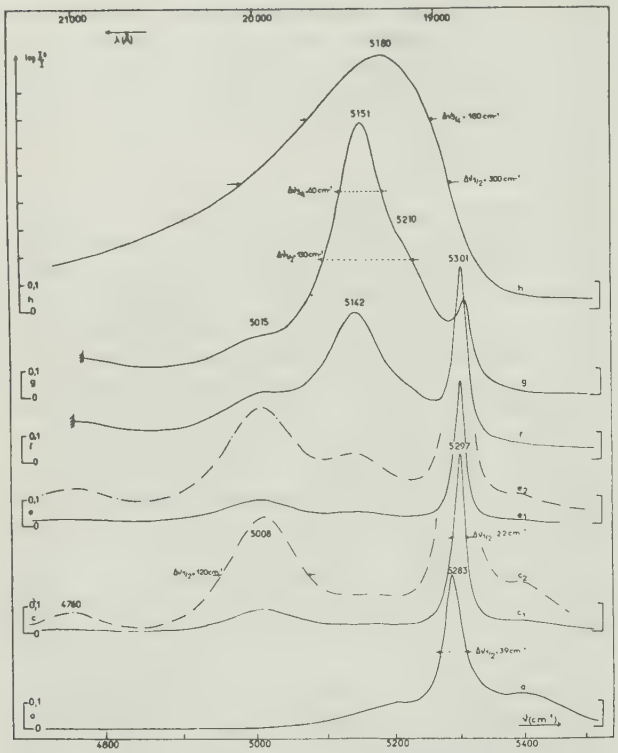


Fig. 5. — Spectres de H_2O en solution dans le mélange HMPT-tétrachlorure de carbone en proportion variable [2,6]. Concentration en H_2O (mole/l) # (*a*) 0,002; (*c*1, *c*2, *e*1) 0,01; (*e*2) 0,05; (*f*) 0,2; (*g*) 1; (*h*) 55 (pure). Épaisseur de cuve (cm) : (*a*, *c*2) 100; (*c*1, *e*1, *e*2) 20; (*f*) 3; (*g*) 1; (*h*) 0,015.

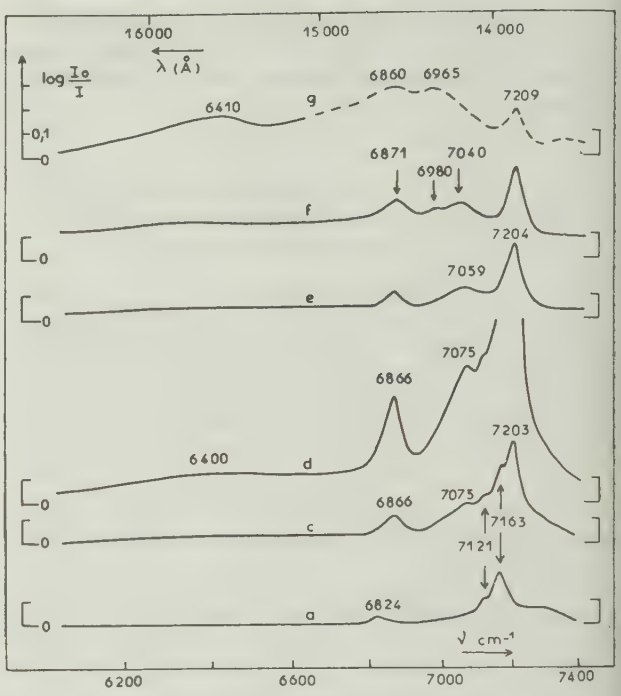


Fig. 6. — Spectres de H_2O en solution dans le mélange HMPT-tétrachlorure de carbone en proportion variable [2,6]. Concentration en H_2O (mole/l) # (*a*) 0,002; (*c*) 0,01; (*d*, *e*) 0,05; (*f*) 0,4; (*g*) 1. Épaisseur de cuve (cm) : (*a*, *c*, *d*) 100; (*e*) 20; (*f*) 5; (*g*) 3.

coefficient d'extinction au maximum beaucoup plus grand que ν(110).

A partir de la fraction molaire 0,03 en HMPT, cette région spectrale permet, plus facilement que celle des vibrations fondamentales de valence, de déceler l'apparition de l'espèce $(H_2O)_{1-2}$ en solution : une bande large apparaît nettement vers 5 140 cm^{-1} (courbe *e*2), alors que, vers 3 500 cm^{-1}, on n'observe qu'un élargissement mal défini de la bande associée (courbe *e*, fig. 4).

L'addition de HMPT provoque ensuite la disparition du complexe 1-1; celui-ci ne subsiste qu'en faible quantité dans le HMPT pur (bande fine vers 5 300 et épaule vers 5 015 cm^{-1}). La bande principale à 5 151 cm^{-1} est attribuée à ν(011) $(H_2O)_{1-2}$.

Région 6 100-7 400 cm^{-1} (fig. 6).

Les solutions diluées en HMPT manifestent un ensemble complexe d'absorptions entre 6 800 et 7 300 cm^{-1} (courbe *c*); les épaulements vers 7 163 et 7 121 cm^{-1} correspondent aux transitions ν(101) et ν(200) des molécules libres. Seules la bande à 7 203 cm^{-1}, assez étroite, et une bande plus large vers 7 075 cm^{-1}, sont dues au complexe 1-1. La bande à 6 866 cm^{-1} est dissymétrique à cause de la transition ν(021), à 6 824 cm^{-1}, des molécules libres restantes. Cette interprétation est confirmée par la courbe (*d*) obtenue avec une solution plus concentrée en HMPT. Nous observons de plus, vers 6 400 cm^{-1}, une absorption très large dont le maximum est peu marqué : nous l'attribuons à l'harmonique de la vibration ν_{OH} associée ν(200) $(H_2O)_{1-1}$ [4]. Au contraire, la bande étroite à 7 203 cm^{-1} doit mettre en jeu essentiellement le vibrateur libre : c'est ν(002) $(H_2O)_{1-1}$, tandis que l'absorption de largeur intermédiaire vers 7 075 cm^{-1} correspond à ν(101)$(H_2O)_{1-1}$. Enfin, par analogie avec le spectre de H_2O libre, la bande à 6 866 cm^{-1} est attribuée à la combinaison ternaire ν(021) $(H_2O)_{1-1}$. Dans le spectre de la solution de fraction molaire 0,03 en HMPT (courbe *e*), les absorptions dues aux molécules H_2O libres ont disparu, ce qui est cohérent avec nos observations dans les autres régions spectrales. La présence de complexe 1-2 se manifeste mal : pour une fraction molaire 0,2 (courbe *f*), on devine seulement un épaulement nouveau vers 6 980 cm^{-1}; simultanément, l'ensemble de l'absorption située à 7 075 cm^{-1} se déplace vers les basses fréquences.

La forme du spectre de H_2O dans le HMPT pur est incertaine au-dessus de 6 600 cm^{-1} à cause de l'absorption propre du solvant. Cependant la présence de complexe 1-1 est mis en évidence par la bande à 7 209 cm^{-1} et l'évolution des spectres (*e*) à (*g*) indique l'existence d'une nouvelle bande vers 6 965 cm^{-1}. Nous attribuons cette dernière à la combinaison ν(101) $(H_2O)_{1-2}$ et la bande large centrée vers 6 410 cm^{-1} à l'harmonique ν(200) $(H_2O)_{1-2}$ [4].

Autres régions.

En plus des vibrations fondamentales de déformation, nous avons observé des absorptions peu intenses vers 8 802 et 10 497 cm^{-1}, pour une fraction molaire

),01 en HMPT. Nous les attribuons respectivement à
)(012) et ν(003) de la molécule $(H_2O)_{1-1}$, car nous
ivons constaté que les transitions harmoniques et de
combinaison faisant intervenir la coordonnée nor-
nale Q_3 (liaison libre), ont un coefficient d'absorption
)lus grand.

b) Spectres des molécules D_2O *et* HOD *engagées lans des complexes 1-1.*

L'analyse faite avec la molécule H_2O montre que
e domaine de concentration en HMPT le plus favo-
able à l'étude du complexe 1-1, correspond aux frac-
ions molaires comprises entre 0,005 et 0,03. A ces
oncentrations, la quantité d'eau libre est assez
aible et celle de complexe 1-2 pas trop élevée. Les
pectres des complexes $(D_2O)_{1-1}$ et $(HOD)_{1-1}$ ont été
tudiés avec de telles solutions, pour différents
aux de deutérium.

Régions des vibrations fondamentales de valence 2 300-2 800 et 3 100-3 700 cm^{-1}).

Cette zone est facile à interpréter (tableaux II
t III, fig. 8). La bande ν_3 (B...HOD) est très peu
ntense. Pour les complexes $(H_2O)_{1-1}$ et $(HOD)_{1-H-1}$
'une part, $(D_2O)_{1-1}$ et $(HOD)_{1-D-1}$ d'autre part,
es bandes correspondant aux vibrations fondamen-
ales de valence « associées » ν_1 présentent à peu près
es mêmes largeurs à mi-hauteur et les mêmes fré-
uences aux maximums d'absorption (fig. 8 A et C).
i l'intensité de ν(020) pour $(H_2O)_{1-1}$ et $(D_2O)_{1-1}$
st due à une résonance entre les niveaux (100) et
020) de ces molécules, cette résonance serait presque
ans effet sur les fréquences de ces niveaux.

Dans les complexes 1-1, la proximité des transi-
ions mettant en jeu les groupes OH ou OD indique
ualitativement que les vibrateurs OH (ou OD)
e H_2O (ou D_2O) sont à peu près découplés. L'étude
es coefficients d'anharmonicité confirme cette inter-
rétation ([17]).

Région 1 330-1 430 cm^{-1}.

Nous avons observé à 1 400 cm^{-1} une bande qui
orrespond à la molécule HOD engagée dans un
omplexe 1-1. Des considérations d'anharmonicité
ous conduisent à attribuer cette bande à $\nu_2(HOD)_{1-D-1}$
t à admettre que $\nu_2(HOD)_{1-H-1}$ se situe à une fré-
uence supérieure à 1 430 cm^{-1}, dans une région
ù les solvants sont opaques [8].

Région 4 700-5 500 cm^{-1} (fig. 7).

Dans cette zone, nous attendons des transitions
our chaque molécule isotopique, soit quatre com-
lexes 1-1 différents. Les spectres des solutions très

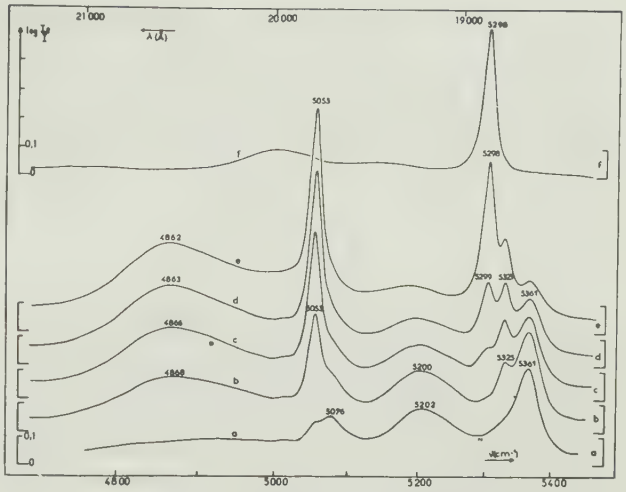


Fig. 7. — Spectres des molécules H_2O, D_2O et HOD en solution ternaire eau-HMPT-tétrachlorure de carbone de fraction molaire 0,03 en HMPT [2].
Concentration totale en eau # 0,05 mole/l (sauf (*f*) 0,01 mole/l).
Proportions des espèces isotopiques :
H_2O (%) # (*a*) 0; (*b*) 0; (*c*) 2; (*d*) 5; (*e*) 10; (*f*) 100;
HOD (%) # (*a*) 1; (*b*) 15; (*c*) 25; (*d*) 30; (*e*) 40; (*f*) 0;
D_2O (%) # (*a*) 99; (*b*) 85; (*c*) 73; (*d*) 65; (*e*) 50; (*f*) 0.
Épaisseur de cuve : 20 cm.

diluées en HMPT étant compliqués par l'absorption des molécules H_2O, D_2O et HOD libres, nous présentons ceux qui sont obtenus pour la fraction molaire 0,03 en HMPT : dans la figure 7, le taux de deutérium diminue de (*a*) à (*f*).

Les spectres (*a*) et (*b*) montrent que l'augmentation de la proportion de HOD provoque l'apparition de deux bandes étroites à 5 325 et 5 053 cm^{-1} : seules les absorptions à 5 361, 5 202 et 5 076 cm^{-1} de la courbe (*a*) correspondent donc à D_2O. Par comparaison avec le spectre de H_2O de 6 800 à 7 400 cm^{-1} (fig. 6, courbe *e*), nous attribuons ces dernières respectivement à ν(002), ν(101), ν(021) des complexes $(D_2O)_{1-1}$.

Les deux absorptions étroites apparaissant à 5 325 et 5 053 cm^{-1} continuent à augmenter d'intensité avec la proportion de HOD (courbe *c*), comme l'absorption large vers 4 860 cm^{-1}, déjà visible sur la courbe (*b*); simultanément, les absorptions caractéristiques de $(D_2O)_{1-1}$ diminuent. Cependant, dans le massif de plus haute fréquence, une troisième bande prend naissance vers 5 300 cm^{-1}. Les courbes (*d*), (*e*) et (*f*) montrent qu'il s'agit de la transition ν(011) de $(H_2O)_{1-1}$. Nous pouvons donc conclure que les transitions à 5 323, 5 053 et 4 863 cm^{-1} (courbe *d*) sont dues à des molécules HOD; nous attribuons les deux premières à ν(002) $(HOD)_{1-H-1}$ et ν(011) $(HOD)_{1-D-1}$ respectivement, la bande large vers 4 860 cm^{-1} correspond essentiellement à ν(110) $(HOD)_{1-H-1}$.

3. — *Discussion.*

L'ensemble de notre analyse montre (tableaux I et II) que les transitions de symétrie B_1 sont beau-

[8] Il est étonnant que la vibration de déformation du omplexe HMPT ... DOH absorbe à une fréquence plus asse que pour la molécule HOD dans le tétrachlorure de rbone ou à l'état gazeux. Au contraire, pour le complexe MPT ... HOH, la fréquence de la déformation augmente 35 cm^{-1} environ par rapport à l'état gazeux.

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique.*
Dépôt légal 1e trimestre 1972. — N° 2392.
IMPRIMERIE DURAND — 28-LUISANT.

Extrait du *Journal de Chimie Physique*, 1972, n° 1 p. 153.

N° 24. — II. — CALCUL DES PERTURBATIONS DU SPECTRE DE VIBRATION DES MOLÉCULES H_2O, D_2O ET HOD SOUS L'EFFET DE LA DISSOLUTION. EXTENSION A L'ÉTUDE DES GROUPEMENTS XH_2 ET XD_2 (*),

par André Burneau et Jacques Corset.

(Laboratoire de Spectrochimie Moléculaire, Université Paris VI,
9, quai Saint-Bernard, 75-Paris, 5e.)

(*Manuscrit reçu le* 28.7.71).

SOMMAIRE

Un modèle est proposé pour interpréter les modifications spectre de vibration de l'eau en solution diluée par rapport celui de la molécule à l'état gazeux : une énergie potentielle ective de perturbation V_p traduit l'effet de la dissolution. influence de divers paramètres de V_p sur les fréquences rmoniques et sur les coefficients d'anharmonicité est calée.

Les variations de configuration d'équilibre provoquent s transformations spectrales importantes parce qu'elles nt équivalentes à des modifications de constantes de force variation de fréquence d'un vibrateur OH est de — 14 cm^{-1}/)01 Å). Des critères d'attribution des transitions harmoniques de combinaison sont discutés. Le couplage harmonique s vibrateurs de H_2O et D_2O est étudié à partir des coeffints d'anharmonicité. Par rapport à l'état gazeux, la diminution du coefficient x_{13}, accompagnée d'une augmentation x_{33}, indique une perturbation dissymétrique avec découage des vibrateurs; la différence entre les modifications x_{11} et x_{33} renseigne alors sur la variation d'anharmonicité vibrateur perturbé. Si, au contraire, les coefficients x_{13}, et x_{33} sont modifiés dans le même sens et si la variation x_{13} est environ quatre fois plus grande que celle de x_{11} x_{33}, la molécule H_2O ou D_2O est perturbée symétriquement. s résultats sont étendus aux groupements XH_2 et XD_2.

SUMMARY

A model is proposed to interpret the vibrational spectrum water in dilute solutions as compared to that of the gaseous ıte : the dissolution is assumed equivalent to an effective tential energy of perturbation V_p. The influences of some rameters of V_p upon the harmonic frequencies and the harmonicity constants are calculated.

The variations of the equilibrium configuration lead to ge spectral transformations because they are equivalent force constants modification (the variation of an OH ɔrator frequency is — 14 cm^{-1}/0.001 Å). Some criterions the attribution of overtones and combinations are discus-l. The harmonic coupling of the vibrators of H_2O and D_2O studied starting from anharmonicity constants. The decrease x_{13} and the increase of x_{33}, with regard to the gaseous ıte, indicate an unsymmetrical perturbation leading to e decoupling of the vibrators; the difference between x_{11} d x_{33} corresponds to the variation of anharmonicity of e pertubed vibrator. When, on the contrary, H_2O or D_2O molecules are symmetrically perturbed, Δx_{11}, Δx_{33} and Δx_{13} have the same sign and moreover $\Delta x_{13} \simeq 4\Delta x_{11} \simeq 4\Delta x_{33}$. The results are extended to XH_2 and XD_2 groups.

(*) Ce travail fait partie de la thèse de Doctorat ès sciences ysiques de André Burneau, enregistrée au CNRS sous numéro AO 6526.

Introduction.

Après avoir analysé les spectres d'absorption des molécules H_2O, D_2O et HOD en solution ([1]) et afin d'interpréter les modifications de ces spectres par rapport à ceux des molécules isolées ([2]), nous étudierons, *a priori*, l'influence de la dissolution sur les fréquences harmoniques et les coefficients d'anharmonicité.

Beaucoup d'expériences ont été faites pour mesurer l'anharmonicité de vibrateurs XH et XD en solution ([3-6]). Selon Foldes et Sandorfy, les fonctions potentielles de groupements NH et OH sont perturbées différemment par formation de liaison hydrogène ([6]) et il est nécessaire de modifier le calcul de perturbation conventionnel à l'ordre 2 ([5]) pour tenir compte des termes cubiques ou d'ordres supérieurs dans le terme spectral :

$$G(v) = \frac{E_0}{hc} + \omega\left(v + \frac{1}{2}\right) - x\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 - y\left(v + \frac{1}{2}\right)^3 - \cdots$$

Le cas des molécules ou groupements XH_2 en solution est plus compliqué : les résultats expérimentaux sont en général insuffisants pour mesurer les coefficients y_{sss}, $y_{sss'}$, $y_{ss's''}$ ([7]); ces mesures seraient d'ailleurs entachées d'une grande imprécision à cause de la largeur des bandes et des résonances entre nombreux niveaux. Nous nous sommes donc limités aux coefficients x_{ss} et $x_{ss'}$ ([2]) : nous verrons que cette approximation est suffisante pour expliquer certaines modifications des coefficients x_{ss} et $x_{ss'}$ liées non pas à des variations d'anharmonicité, mais à des variations de couplage des vibrateurs. On sait en effet que la symétrie des molécules polyatomiques détermine des relations approchées entre les coefficients d'anharmonicité ([8]). Pour des grou-

pements XH_2, par exemple, on attend :

$$x_{33}(XH)_2 \simeq x_{11}(XH_2)$$
$$x_{13}(XH_2) \simeq 4x_{11}(XH_2)$$
$$x(XH) \simeq 2x_{11}(XH_2)$$

les indices 1 et 3 correspondant aux vibrations de valence symétrique et antisymétrique de XH_2. Ces relations proviennent du couplage harmonique des vibrateurs dans XH_2 [8] : toute modification de ce couplage entraîne une modification des coefficients d'anharmonicité.

La signification des coefficients x_{ss} et $x_{ss'}$ étant complexe, nous exposerons ici une étude théorique de l'influence de la dissolution en fonction de l'aptitude du solvant aux interactions moléculaires. Pour exprimer l'énergie potentielle intramoléculaire de la molécule dissoute, nous considérerons les interactions en solution comme des perturbations apportées à l'énergie potentielle de la molécule isolée. Nous appliquerons ce modèle à la molécule d'eau et étendrons les résultats du calcul aux groupements XH_2 et XD_2.

A. — Modèle utilisé pour représenter l'énergie potentielle d'une molécule polyatomique en solution.

Divers auteurs ont élaboré récemment des théories qui tiennent compte de la dynamique de l'état liquide pour étudier le profil des bandes d'absorption observées, en particulier pour les molécules diatomiques en solution dans des solvants inertes [9]. Les modèles statiques, développés antérieurement, permettent néanmoins d'évaluer de façon satisfaisante les variations des fréquences de vibration sous l'effet de la dissolution [10-13].

Nous nous proposons d'étudier les vibrations internes, anharmoniques, d'une molécule dissoute comme s'il s'agissait d'un système fermé, régi par la surface d'énergie potentielle $V(\tau)$. Bien que celle-ci dépende de la configuration τ à un instant donné — c'est-à-dire de la position, de l'orientation relative et de la nature des molécules voisines — nous séparons les vibrations internes de la molécule étudiée, qui sont rapides, des mouvements lents correspondant à l'évolution de l'environnement. Nous négligeons ainsi le couplage entre les degrés de liberté internes et externes qui peut intervenir dans les modes normaux de vibration du système rapide [14]. Nous admettons enfin que le soluté est suffisamment dilué pour qu'il n'y ait pas d'effet de corrélation.

L'énergie potentielle $V(\tau)$ peut être représentée par un développement en série au voisinage de la position d'équilibre de la molécule dissoute, en fonction des coordonnées internes de valences et de déformations angulaires instantanées; par exemple, $r_m(\tau) = r_{ij} - r^0_{ij}(\tau)$ mesurera l'élongation de la liaison entre deux noyaux i et j, la longueur à l'équilibre en solution étant repérée par l'exposant ^{0}. Dans la suite, la dépendance de la configuration τ en solution ne sera plus excitée; seules les grandeurs se rapportant à l'état gazeux, affectées de la lettre g, sont en fait indépendantes de τ. On obtient :

$$V = V(0) + \frac{1}{2}\sum_{m,m'} \varphi_{mm'} r_m r_{m'} + \frac{1}{6}\sum_{m,m',m''} \varphi_{mm'm''} r_m r_{m'} r_{m''} + \frac{1}{24}\sum_{m,m',m'',m'''} \varphi_{mm'm''m'''} r_m r_{m'} r_{m''} r_{m'''} + \cdots \quad (1)$$

$\varphi_{mm'}$, $\varphi_{mm'm''}$, ... sont les constantes de force quadratiques, cubiques, ... de la molécule dissoute.

Les spectres [1] ne fournissent pas assez de données pour calculer la géométrie à l'équilibre et les constantes de force des molécules dissoutes jusqu'aux termes quartiques, même si l'on se limite à la description de l'état le plus probable en solution. C'est pourquoi nous adoptons la démarche inverse : nous considérons l'énergie potentielle de la molécule dissoute comme la somme $V = V_g + V_p$ de l'énergie potentielle V_g de la molécule isolée et d'une énergie potentielle effective de perturbation V_p correspondant aux interactions en solution; ceci n'a de sens que si la surface V est assez voisine de V_g. Nous nous proposons de calculer l'influence de V_p sur le spectre en évaluant les coordonnées normales internes Q de la molécule en solution puis les valeurs de l'énergie vibrationnelle aux divers ordres d'approximation. Pour cela, nous exprimerons les constantes de force de la molécule dissoute en fonction de celles de la molécule isolée et de la valeur des dérivées successives de V_p à la position d'équilibre de la molécule isolée : utilisant ainsi toujours la même référence, on pourra comparer diverses perturbations.

Pour les développements en série des fonctions V_g et V_p, nous utilisons pour variables les coordonnées internes de valences et de déformations instantanées $r^g_m = r_{ij} - r^e_{ij}$, ... la lettre e indiquant la position d'équilibre de la molécule isolée. On obtient [voir note [1]] :

$$V_g = V_g(0) + \frac{1}{2}\varphi^g_{mm'} r^g_m r^g_{m'} + \frac{1}{6}\varphi^g_{mm'm''} r^g_m r^g_{m'} r^g_{m''} + \cdots \quad // \ (2)$$

$$V_p = V_p(0) + \pi_m r^g_m + \frac{1}{2}\pi_{mm'} r^g_m r^g_{m'} + \frac{1}{6}\pi_{mm'm''} r^g_m r^g_{m'} r^g_{m''} + \cdots \quad // \ (3)$$

où les dérivées premières $\pi_m = (\partial V_p / \partial r^g_m)_e$ sont en général non nulles.

Dans les expressions (2) et (3) ont peut effectuer les changements de variables $r^g_m = r_m + \delta_m$, avec $\delta_m = r^0_{ij} - r^e_{ij}$, ..., δ_m mesurant ainsi les variations d'angles ou de longueurs de liaisons à l'équilibre sous l'effet de la dissolution. Puis, dans la mesure où les développements (1, 2 et 3) décrivent V, V_p et V_g avec suffisamment de précision, c'est-à-dire s'ils convergent assez rapidement, on peut effectuer la somme $V_g + V_p$ et identifier à V (relation 1).

[1] Le signe // indique que nous omettons les sommations sur des indices répétés dans un produit pour simplifier l'écriture.

On obtient :

$$= \pi_m + (\varphi^g_{mm'} + \pi_{mm'})\delta_{m'} + \frac{1}{2}(\varphi^g_{mm'm''} + \pi_{mm'm''})\delta_{m'}\delta_{m''} + \frac{1}{6}(\varphi^g_{mm'm''m'''} + \pi_{mm'm''m'''})\delta_{m'}\delta_{m''}\delta_{m'''} + \cdots \quad // (4)$$

our chaque valeur de m

$$_{mm'} = \varphi^g_{mm'} + \pi_{mm'} + (\varphi^g_{mm'm''} + \pi_{mm'm''})\delta_{m''} + \frac{1}{2}(\varphi^g_{mm'm''m'''} + \pi_{mm'm''m'''})\delta_{m''}\delta_{m'''} + \cdots \quad // (5)$$

$$_{mm'm''} = \varphi^g_{mm'm''} + \pi_{mm'm''} + (\varphi^g_{mm'm''m'''} + \pi_{mm'm''m'''})\delta_{m'''} + \cdots \quad // (6)$$

$$\varphi_{mm'm''m'''} = \varphi^g_{mm'm''m'''} + \pi_{mm'm''m'''} + \cdots \quad (7)$$

Les variations des constantes de force sous l'effet e la dissolution : $\Delta\varphi_{mm'} = \varphi_{mm'} - \varphi^g_{mm'}$,

$$\Delta\varphi_{mm'm''} = \varphi_{mm'm''} - \varphi^g_{mm'm''}, \ \ldots$$

roviennent à la fois des dérivées de V_p du même rdre *et* des variations de configuration d'équilibre e la molécule, à cause de l'existence de termes de egrés supérieurs dans sa fonction potentielle (relaons 5 à 7). Le spectre de vibration permet ainsi de étecter des variations de géométrie à l'équilibre 'autant plus facilement que les vibrations sont plus nharmoniques.

Divers auteurs ont abouti à des conclusions anagues ([11], [12], [15], [16]). Bratož et Hadži ont utilisé ne formulation identique dans le cas particulier e la liaison hydrogène ([16]). Notre traitement diffère e celui de Buckingham par l'utilisation, pour approximation d'ordre zéro, du potentiel quadraque de la molécule dissoute et non pas de celui e la molécule isolée ([12]). Le calcul de perturbation ux ordres supérieurs est fait ensuite avec les cooronnées normales de la molécule dissoute, cooronnées qui peuvent être notablement modifiées ar rapport à l'état gazeux si la dissolution change ı symétrie de la molécule.

Soulignons que la valeur des équations (4 à 7) épend de la précision avec laquelle on peut décrire V, $_g$ et V_p par des développements limités, à la fois u voisinage de la position d'équilibre de la molécule olée et de celle de la molécule dissoute; cette préision sera d'autant meilleure que la perturbation ra plus faible.

L'application des équations (4 à 7) nécessite aussi es précautions concernant le choix des variables : s coordonnées curvilignes exactes ne permettent as de résoudre le problème vibrationnel parce u'elles ne sont pas reliées linéairement aux cooronnées cartésiennes de déplacement (appendice I). ous pouvons également utiliser le formalisme ciessus en exprimant V, V_g et V_p à l'aide des cooronnées d'Eliashevich R_m, $R_{m'}$, ... (appendice I). Par exemple :

$$V = V(0) + \frac{1}{2} f_{mm'} R_m R_{m'} + \frac{1}{6} f_{mm'm''} R_m R_{m'} R_{m''} + \cdots \quad // (8)$$

n admettant le changement de variable formel $R^g_m = R_m + d_m$, nous obtenons des équations analogues à (4-7) où nous remplaçons les lettres grecques φ, π, δ par f, p, d, pour rappeler que les champs de forces sont différents (appendice II). Mais la signification des termes d_m n'est pas simple : ils ne correspondent que de façon approchée à des variations de longueurs de liaisons ou d'angles à l'équilibre sous l'effet de la dissolution (appendice III).

B. — Application à la molécule d'eau.

Nous rappellerons d'abord les étapes de calcul des fréquences harmoniques et des coefficients d'anharmonicité à partir de l'énergie potentielle V de la molécule d'eau en solution. Puis nous exprimerons l'énergie potentielle V_g que nous avons choisie pour la molécule isolée. Enfin, nous présenterons et discuterons l'influence de quelques paramètres de V_p sur le spectre de vibration.

1. — *Description du calcul.*

Pour les molécules polyatomiques, certaines propriétés générales du calcul des coefficients d'anharmonicité seront discutées ultérieurement ([8]). La figure 1 précise nos notations et décrit brièvement ce calcul pour la molécule d'eau, celle-ci n'effectuant pas de vibrations dégénérées [2, 3].

Nous avons utilisé les coordonnées d'Eliashevich pour représenter l'énergie potentielle $V(R_m)$ des

[2] Les constantes anharmoniques K sont définies à l'aide de sommations sur $s \leqslant s' \leqslant s'' \leqslant \ldots$ telles que :

$$k_{sss} = 6\,K_{sss};\ k_{sss'} = 2K_{sss'};\ k_{ss's''} = K_{ss's''};\ k_{ssss} = 24\,K_{ssss};$$
$$k_{sssss'} = 6K_{sssss'};\ k_{sss's'} = 4K_{sss's'};\ k_{sss's''} = 2K_{sss's''};$$
$$k_{ss's''s'''} = K_{ss's''s'''} \quad (12)$$

avec s, s', s'' et s''' tous différents. Ces constantes sont exprimées en cm^{-1}.

[3] Expression des coefficients d'anharmonicité, avec s, s' et s'' tous différents :

$$x_{ss} = -\frac{3}{2}K_{ssss} + \frac{15}{4}\frac{(K_{sss})^2}{\omega_s} + \sum_{s'}(K_{sss'})^2\left[\frac{1}{2\omega_{s'}} + \frac{1}{8(2\omega_s + \omega_{s'})} - \frac{1}{8(2\omega_s - \omega_{s'})}\right] \quad (13)$$

$$x_{ss'} = -K_{sss's'} + 3\frac{K_{sss}K_{ss's'}}{\omega_s} + 3\frac{K_{s's's'}K_{sss'}}{\omega_{s'}} + \frac{(K_{sss'})^2}{2}\left[\frac{1}{2\omega_s + \omega_{s'}} + \frac{1}{2\omega_s - \omega_{s'}}\right] + \frac{(K_{ss's'})^2}{2}\left[\frac{1}{2\omega_{s'} + \omega_s} + \frac{1}{2\omega_{s'} - \omega_s}\right] + \sum_{s''}\frac{K_{sss''}K_{s's's''}}{\omega_{s''}} + \sum_{s''}\frac{(K_{ss's''})^2}{8}\left[\frac{1}{\omega_s + \omega_{s'} + \omega_{s''}} + \frac{1}{\omega_{s'} + \omega_{s''} - \omega_s} + \frac{1}{\omega_s - \omega_{s'} + \omega_{s''}} - \frac{1}{\omega_s + \omega_{s'} - \omega_{s''}}\right] \quad (14)$$

Nous utilisons des coefficients x_{ss}, dont la valeur ne dépend pas de l'ordre des indices (relation 15). Ainsi notre $x_{ss'}$ est égal à la somme, changée de signe, des $x_{ss'}$ et $x_{s's}$ calculés par Nielsen ([17]).

trois molécules isotopiques H_2O, D_2O et HOD. Dans la définition suivante des coordonnées : $R_1 \simeq r_{21} - r^0_{21}$ et $R_3 \simeq r_{23} - r^0_{23}$ (Å), $R_2 \simeq \theta - \theta^0$ (rad.), le noyau 2 est celui d'oxygène et θ est l'angle entre les liaisons. De plus, R_1 est associée à l'élongation du vibrateur qui a la constante de force quadratique la plus faible et, s'il y a encore ambiguïté, le noyau 1 correspond à l'isotope le plus lourd.

Les trois fréquences harmoniques ω_s (en cm^{-1}) ont été obtenues par la méthode de WILSON ([18]), à partir de la configuration d'équilibre et des constantes de force quadratique choisies pour représenter l'état de la molécule dissoute. Les notations pour les modes normaux de vibrations Q_s ont été définies précédemment ([1]).

Les coefficients d'anharmonicité x_{ss} et $x_{ss'}$ ont été calculés exactement suivant les relations (13) et (14) s'il n'y a pas de résonances. Mais ces relations ne sont plus entièrement valables dans les cas de résonances où certains dénominateurs deviennent petits. Pour H_2O, D_2O ou HOD, les quatre dénominateurs $(2\omega_2 - \omega_1)$, $(2\omega_2 - \omega_3)$, $(\omega_1 + \omega_2 - \omega_3)$ et $(\omega_2 + \omega_3 - \omega_1)$ peuvent devenir petits quand des perturbations sont apportées aux paramètres moléculaires ([19]) : lorsque l'un d'eux a été trouvé inférieur à 400 cm^{-1}, les termes correspondants n'ont pas été retenus dans les relations (13) et (14). Nous avons obtenu ainsi les coefficients d'anharmonicité puis les nombres d'ondes des transitions éventuellement « corrigés des résonances » (fig. 1).

Pour les niveaux en résonance, les fréquences « observables » réellement dans le spectre ont alors été calculées, selon la méthode habituelle, en cherchant les racines d'un déterminant du type :

$$\begin{vmatrix} \nu_{corr.}(v_1, v_2, v_3) - \nu_{obs.} & \langle v_1, v_2, v_3|H|v'_1, v'_2, v'_3\rangle \\ \langle v_1, v_2, v_3|H|v'_1, v'_2, v'_3\rangle & \nu_{corr.}(v'_1, v'_2, v'_3) - \nu_{obs.} \end{vmatrix} = 0$$

Les niveaux qui peuvent être en résonance sont indiqués dans le tableau I [4]. Nous avons tenu compte des résonances de premier ordre correspondant aux dénominateurs ci-dessus lorsqu'ils sont inférieurs à 400 cm^{-1}. Les éléments de matrice non diagonaux utilisés sont donc :

$$\begin{aligned}
\langle v_1v_2v_3|H|v_1 - 1, v_2 - 1, v_3 + 1\rangle &= \frac{1}{2}\left[\frac{1}{2} v_1v_2(v_3 + 1)\right]^{1/2} K_{123} \\
\langle v_1v_2v_3|H|v_1 + 1, v_2 - 1, v_3 - 1\rangle &= \frac{1}{2}\left[\frac{1}{2} (v_1 + 1)v_2v_3\right]^{1/2} K_{123} \\
\langle v_1v_2v_3|H|v_1 + 1, v_2 - 2, v_3\rangle &= \frac{1}{2}\left[\frac{1}{2} (v_1 + 1)v_2(v_2 - 1)\right]^{1/2} K_{122} \\
\langle v_1v_2v_3|H|v_1, v_2 - 2, v_3 + 1\rangle &= \frac{1}{2}\left[\frac{1}{2} (v_3 + 1)v_2(v_2 - 1)\right]^{1/2} K_{223}
\end{aligned} \qquad (19)$$

De plus pour H_2O et D_2O, nous avons calculé la résonance de deuxième ordre entre les niveaux

[4] Les notations concernant les complexes 1-1 et 1-2 ont été exposées précédemment ([1]) : le premier et le deuxième chiffres indiquent la stœchiométrie du donneur et de l'accepteur de protons respectivement.

TABLEAU I

Niveaux sur lesquels ont été construites les matrices de résonance [4].

H_2O et D_2O	(020)	(100)	(001)			
	(030)	(110)	(011)			
	(040)	(120)	(200)	(021)	(101)	(002)
$(HOD)_{1\text{-}2}$ et $(HOD)_{1\text{-}D\text{-}1}$	(020)	(100)				
	(030)	(110)	(001)			
	(011)	(200)	(120)	(040)		
	(101)	(021)	(210)	(130)		
$(HOD)_{1\text{-}H\text{-}1}$	(020)	(001)				
	(030)	(011)	(100)			
	(110)	(002)	(021)	(040)		
	(101)	(120)	(012)	(031)		

(v_1, v_2, v_3) et $(v_1 - 2, v_2, v_3 + 2)$ ([20]). L'élément de matrice général est ([17]) :

$$\langle v_1,v_2,v_3|H|v_1 - 2, v_2, v_3 + 2\rangle = \frac{1}{2}\gamma[v_1(v_1 - 1)(v_3 + 1)(v_3 + 2)]^{1/2} \qquad (20)$$

avec

$$\gamma = \frac{K_{1133}}{2} - \frac{(K_{113})^2}{\omega_1} - \frac{(K_{133})^2}{\omega_3} + \frac{K_{111}K_{133}}{2\omega_1} + \frac{K_{113}K_{333}}{2\omega_3} + \left[\frac{K_{112}K_{233}}{2} - \frac{(K_{123})^2}{4}\right]\frac{\omega_3}{4\omega_1^2 - \omega_2^2}$$

Tous les autres éléments de matrice ont été supposés nuls. Le tableau II donne quelques éléments non diagonaux utilisés pour H_2O et D_2O.

TABLEAU II

Éléments de matrices non diagonaux utilisés pour calculer la perturbation apportée à quelques niveaux de H_2O et D_2O lorsque ceux-ci sont en résonance.

	(020)	(100)	(001)
(020)		$\frac{1}{2} K_{122}$	$\frac{1}{2} K_{223}$
(100)			0
(001)	symétrique		

	(040)	(120)	(200)	(021)	(101)	(002)
(040)		$\sqrt{\frac{3}{2}} K_{122}$	0	$\sqrt{\frac{3}{2}} K_{223}$	0	0
(120)			$\frac{1}{\sqrt{2}} K_{122}$	0	$\frac{1}{2} K_{223}$	0
(200)				0	0	γ
(021)					$\frac{1}{2} K_{122}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} K_{223}$
(101)		symétrique				0
(002)						

Fig. 1. — Description schématique du calcul des coefficients d'anharmonicité utilisé [2, 3].

La diagonalisation des matrices de résonance par la méthode de JACOBI a fourni les fréquences observables; puis les coefficients d'anharmonicité « apparents » ont été calculés à l'aide des relations (17) et (18) (fig. 1).

2. — *Énergie potentielle de la molécule d'eau à l'état gazeux.*

Nous avons utilisé les constantes de force quadratiques calculées par NIBLER et coll. [21] à partir des fréquences harmoniques [19]: $f_{11} = f_{33} = 8{,}453$; $f_{12} = f_{23} = 0{,}2213$; $f_{13} = -0{,}1000$; $f_{22} = 0{,}6954$ [5] et la géométrie à l'équilibre évaluée par BENEDICT et coll. [19] $r^e_{21} = r^e_{23} = 0{,}9572$ Å; $\theta^e = 104{,}52$ degrés. Il y a un accord satisfaisant entre les ω_s calculés et observés pour les trois molécules. Les plus gros écarts affectent ω_2: c'est pourquoi la valeur

[5] Les unités sont celles qui permettent d'exprimer l'énergie potentielle en mdyn. Å = 10^{-11} erg, lorsque R_1 et R_3 sont exprimés en Å et R_2 en radians.

ω_2 tirée de l'expérience pour HOD a été mise en doute [22].

Les constantes de force cubiques et quartiques définissant l'énergie potentielle en fonction des coordonnées de valences instantanées ont déjà été calculées pour H_2O et D_2O [23, 24]. *A priori*, ces résultats ne sont pas utilisables avec les coordonnées d'Eliashevich (appendice II); nous avons donc calculé les constantes anharmoniques du champ de forces de valence approché suivant les relations :

$$f^g_{mm'm''} = hck^g_{ss's''}(L^{-1})_{sm}(L^{-1})_{s'm'}(L^{-1})_{s''m''} \quad //$$
$$f^g_{mm'm''m'''} = hck^g_{ss's''s'''}(L^{-1})_{sm}(L^{-1})_{s'm'}(L^{-1})_{s''m''}(L^{-1})_{s'''m'''} \quad //$$

L'approximation harmonique fournit les matrices L^{-1}. Nous avons comparé les résultats obtenus avec les constantes k évaluées d'une part à partir des spectres de H_2O et D_2O [20, 24] et d'autre part avec la fonction potentielle semi-empirique de Pliva [23] (tableau III). Celle-ci nous a paru préférable parce que, pour HOD, elle conduit à la valeur $K_{122}=69$ cm^{-1} qui rend mieux compte de la résonance observée entre les niveaux (v_1, v_2, v_3) et (v_1+1, v_2-2, v_3) (relations 19) : les constantes K_{122} déduites du spectre de H_2O sont en effet beaucoup trop grandes [19].

Les constantes de force anharmoniques d'interaction liaison-angle peuvent être différentes suivant l'approximation des coordonnées internes de valence utilisées (tableau III, appendice II). En opposition, le champ de forces approché est très satisfaisant pour décrire l'élongation des liaisons (tableau III). Bien que cette élongation ne corresponde pas exactement à R_1 et R_3, nous l'avons représentée, comme Pliva, par une fonction de Lippincott [25], admettant ainsi les relations :

$$f_{mmm} = -\frac{3f_{mm}}{r^0_{2m}}(1+a_m)$$
$$f_{mmmm} = \frac{12f_{mm}}{(r^0_{2m})^2}\left(1+\frac{3}{2}a_m+b_m\right) \qquad (21)$$

TABLEAU III

Constantes de force cubiques et quartiques de la molécule d'eau à l'état gazeux [5].

Indices	φ^g [23]	f^g	Indices	φ^g [23]	f^g
111	-59,2	-59,3	1111	393,2	393,4
113	-0,9	-0,9	1113	7,3	7,7
112	0,4	0,5	1133	6,2	5,7
123	-0,5	-1,0	1122	1,2	-13,4
122	-0,5	0,7	1322	1,3	2,2
222	-0,7	-0,5	2222	-0,4	-0,8
			1112	-5,0	10,5
			1132	0,9	0,3
			1222	0,4	-0,9

où $m = 1$ ou 3 et avec $a_m = a'_m(r^0_{2m})^{1/2}$ et $b_m = b'_m r^0_{2m}$, a'_m et b'_m étant des paramètres définis par Pliva [23]. Pour la molécule d'eau à l'état gazeux, nous avons utilisé les valeurs $a^g_m = 1{,}236$ et $b^g_m = 0{,}698$ [23].

Pour comparaison, nous avons utilisé une fonction anharmonique simplifiée en supposant que l'élongation des liaisons R_1 et R_3 est régie par un potentiel de Morse, que la déformation de l'angle est harmonique et qu'il n'y a aucune interaction anharmonique. Les relations entre constantes de force d'élongation sont plus simples :

$$f_{mmm} = -3c_m f_{mm}; \quad f_{mmmm} = 7c^2_m f_{mm} \qquad (22)$$

où $m = 1$ ou 3. Pour le gaz, nous avons utilisé la valeur approchée : $c_m = 2{,}5$ Å^{-1}.

3. — *Résultats du calcul.*

Dans chaque calcul, nous avons supposé que seuls quelques paramètres de la fonction V_p ne sont pas nuls, afin de déterminer leur influence propre sur le spectre de vibration. Nous classons les résultats obtenus en deux catégories suivant que la perturbation réalisée conserve ou non la géométrie de la molécule à l'état vapeur. Nous distinguons de plus l'effet des perturbations symétriques, c'est-à-dire identiques sur les deux liaisons, et dissymétriques, et nous admettons qu'elles représentent le cas des complexes 1-2 et 1-1 respectivement [4]. Cependant cette distinction sera discutée dans le paragraphe B 4 .

TABLEAU IV

Contributions de l'énergie cinétique d'interaction vibration-rotation aux transitions observées à l'état gazeux en cm^{-1} [27][6].

	H_2O	D_2O	HOD
ν (010)	16	8	10
ν (020)	31	16	19
ν (030)	47	24	29
ν (100)	0	0	2
ν (110)	16	8	16
ν (120)	31	16	30
ν (200)	0	0	4
ν (001)	16	8	7
ν (011)	63	32	31
ν (021)	110	57	55
ν (101)	16	8	10
ν (002)	31	16	15

a) Perturbations de la fonction potentielle sans ariation de configuration d'équilibre.

Dans une première série de calculs, nous avons dmis arbitrairement que V_p possède un extremum our la configuration d'équilibre de la molécule 'eau isolée. Les variations des constantes de force ar dissolution s'expriment alors simplement à aide des dérivées de V_p du même ordre (relations à 7) : $\Delta f_{mm'} = p_{mm'}$, $\Delta f_{mm'm''} = p_{mm'm''}$, ...

Nous avons examiné d'abord l'influence des modifications de constantes de force quadratiques d'élongation f_{11} et f_{33}. La figure 2 représente l'évolution es fréquences harmoniques ω_1 et ω_3 et des transitions bservables ν (100) et ν (001) de H_2O, D_2O et HOD n fonction soit de f_{11} seule (fig. 2 A et C : $\Delta f_{11} = p_{11}$), oit de f_{11} et f_{33} (fig. 2 B et D : $\Delta f_{11} = \Delta f_{33} = p_{11}$).

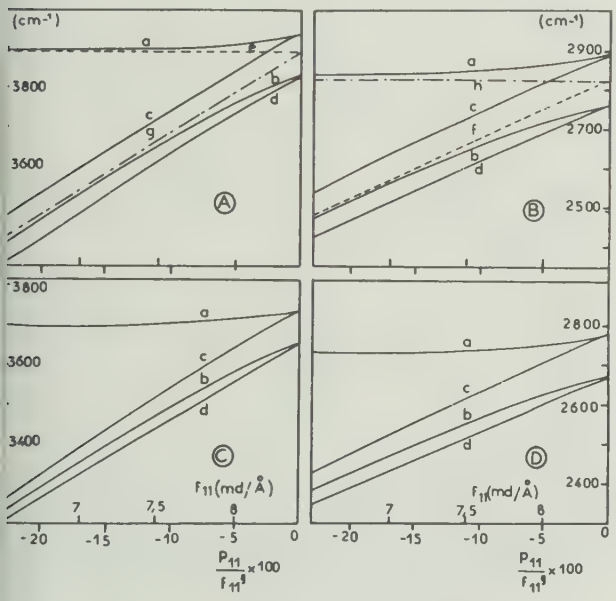


fig. / courbe	A	B	C	D
a	$\omega_3(H_2O)_{1-1}$	$\omega_3(D_2O)_{1-1}$	ν (001) $(H_2O)_{1-1}$	ν (001) $(D_2O)_{1-1}$
b	$\omega_1(H_2O)_{1-1}$	$\omega_1(D_2O)_{1-1}$	ν (100) $(H_2O)_{1-1}$	ν (100) $(D_2O)_{1-1}$
c	$\omega_3(H_2O)_{1-2}$	$\omega_3(D_2O)_{1-2}$	ν (001) $(H_2O)_{1-2}$	ν (001) $(D_2O)_{1-2}$
d	$\omega_1(H_2O)_{1-2}$	$\omega_1(D_2O)_{1-2}$	ν (100) $(H_2O)_{1-2}$	ν (100) $(D_2O)_{1-2}$
e	$\omega_3(HOD)_{1-D-1}$			
f		$\omega_1(HOD)_{1-D-1} = \omega_1(HOD)_{1-2}$		
g	$\omega_1(HOD)_{1-H-1} - \omega_3(HOD)_{1-2}$			
h		$\omega_3(HOD)_{1-H-1}$		

ig. 2. — Évolution des fréquences harmoniques (A et B) et observables (C et D) des vibrations de valence (en cm^{-1}) calculée en fonction de f_{11} et f_{33}.
Les états 1-2 sont supposés symétriques ($f_{33} = f_{11}$) [4].

)e même, nous avons étudié, en fonction de f_{11}, évolution de la forme des vibrations normales t des coefficients x_{11}, x_{33} et x_{13} de H_2O et D_2O ig. 3), celle des constantes anharmoniques de H_2O ig. 4) et enfin celle de la fréquence de quelques ransitions harmoniques et de combinaison de H_2O t D_2O (fig. 5).

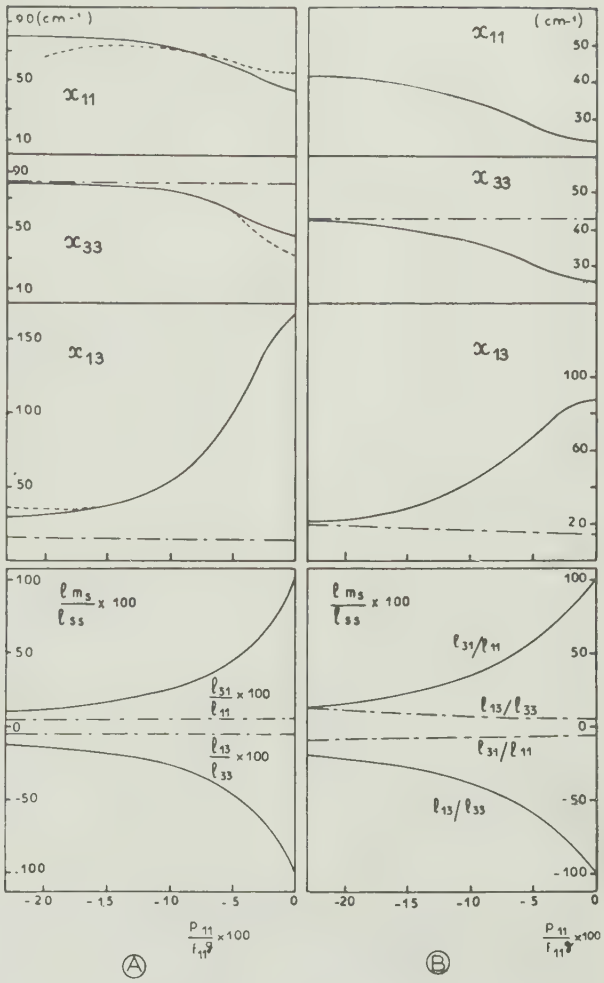


Fig. 3. — Évolution des coefficients d'anharmonicité et de la forme des vibrations normales de valence en fonction de f_{11} (perturbation dissymétrique applicable aux complexes 1-1 [4]). Sauf pour les traits pointillés, les coefficients d'anharmonicité sont corrigés des résonances.
A : —— et .... $(H_2O)_{1-1}$; —·— $(HOD)_{1-H-1}$.
B : —— $(D_2O)_{1-1}$; —·— $(HOD)_{1-H-1}$.

Nous avons étudié ensuite l'influence des modifications de f_{11}, f_{33} et de l'anharmonicité de l'élongation des vibrateurs : la figure 6 montre en effet la variation des constantes anharmoniques et des coefficients d'anharmonicité de H_2O en fonction de f_{11}, f_{33} et des coefficients a_m de Lippincott (relations 21) ou c_m de Morse (relations 22) modifiés symétriquement ($a_1 = a_3$: fig. 6 A et tableau V A) ou non (fig. 6 B et C et tableau V B).

Dans la figure 7, nous avons aussi explicité l'évolution de la résonance entre les niveaux (020) et (100) de H_2O en fonction de f_{11}, f_{33} et f_{22}.

Nous avons enfin examiné, dans le tableau VI, l'évolution des fréquences harmoniques de H_2O, D_2O et HOD en fonction des constantes de force d'interaction f_{12} et f_{13}.

b) Influence des variations de configuration d'équilibre.

Dans d'autres calculs, nous avons supposé au contraire que les dérivées secondes et d'ordre supé-

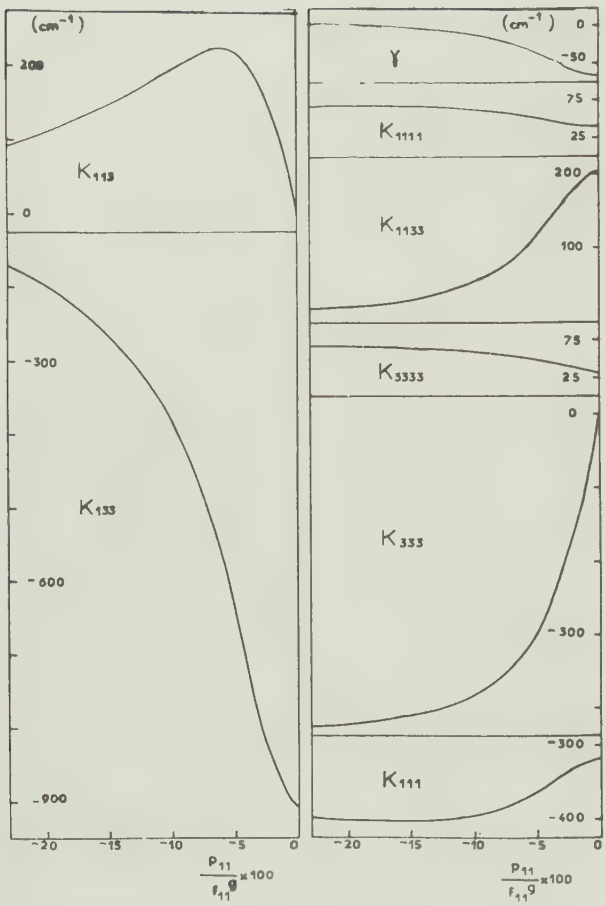


Fig. 4. — Évolution des constantes anharmoniques de H_2O en fonction de f_{11} (perturbation dissymétrique applicable aux complexes 1-1 [4]).

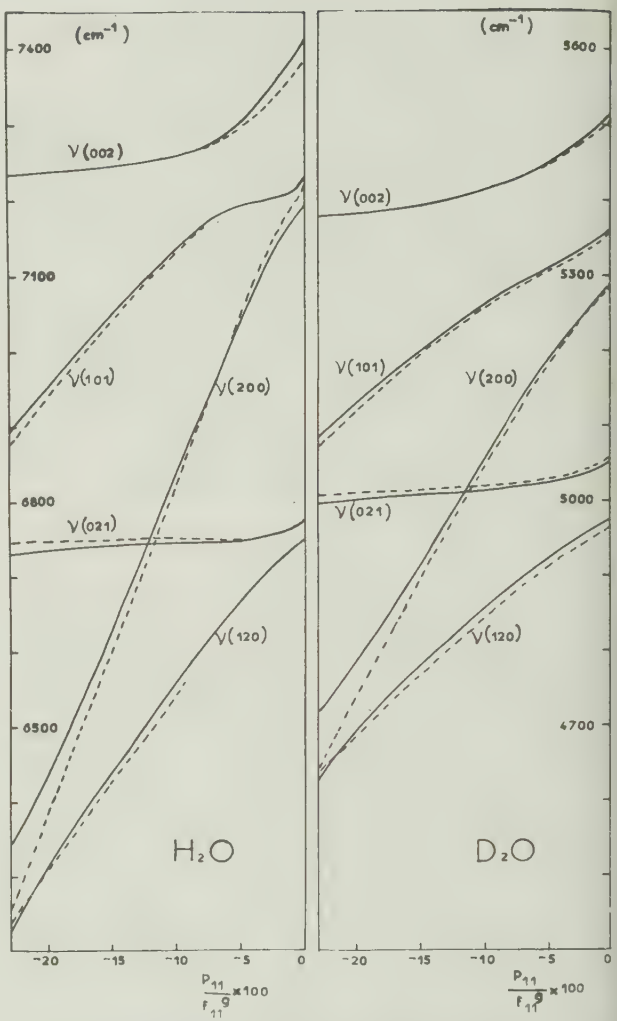


Fig. 5. — Évolution du nombre d'ondes de quelques transitions harmoniques et de combinaison de H_2O et D_2O en fonction de f_{11} (perturbation dissymétrique applicable aux complexes 1-1 [4]).

- - - - - transitions corrigées de résonance.
——— transitions observables.

rieur de V_p sont nulles à la position d'équilibre de la molécule isolée. D'après la relation (5), les variations des constantes de force quadratique sont alors :

$$\Delta f_{mm'} = \varphi^g_{mm'm''}\delta_{m''} + \frac{1}{2}\varphi^g_{mm'm''m'''}\delta_{m''}\delta_{m'''} + \cdots \qquad //$$

puisque $f_{mm'}$ et $f^g_{mm'}$ sont identiques respectivement à $\varphi_{mm'}$ et $\varphi^g_{mm'}$ (appendice II). Nous avons assimilé les δ_m à des variations de r^0_{21}, r^0_{23} et θ^0. En outre, nous avons tenu compte des modifications de la matrice g ([18]). Pour comparaison, nous avons fait un autre calcul en négligeant les variations de la matrice f comme cela a été fait antérieurement ([13, 26]) (tableau VII et fig. 8).

4. — *Discussion des résultats du calcul.*

a) Symétrie de la perturbation et nature du complexe.

Nous avons admis qu'une perturbation symétrique permet de décrire une molécule d'eau engagée dans un complexe 1-2 [4]. En fait, on peut concevoir qu'*une* molécule d'eau soit en interaction plus spécifique avec *deux* molécules acceptrices, même identiques, sans que la perturbation effective soit symétrique à un instant donné. Les propriétés spectrales d'un complexe 1-2 distordu seraient alors mieux représentées par le cas des perturbations dissymétriques. Ceci modifierait certaines grandeurs très sensibles à la symétrie. Par exemple, pour H_2O symétrique, les constantes cubiques K_{113}, K_{123} et K_{223} sont nulles. Mais si f_{11} diminue de 2 %, on a : $K_{113} = 134\ cm^{-1}$, $K_{123} = -33\ cm^{-1}$ et $K_{223} = 20\ cm^{-1}$; une résonance de premier ordre est alors possible non seulement entre les niveaux (020) et (100), mais aussi entre (020) et (001) (tableau II). La première résonance serait toutefois plus forte en général, car $K_{122} = 117\ cm^{-1}$.

Nous discuterons ultérieurement les conséquences sur la mesure de x_{13} de l'existence d'une répartition de complexes ayant des constantes de force différentes ([2]). Dans la suite de cet article, quand nous parlerons de complexe 1-2 sans précision supplémentaire, nous admettrons que la molécule d'eau s'y trouve dans un état symétrique.

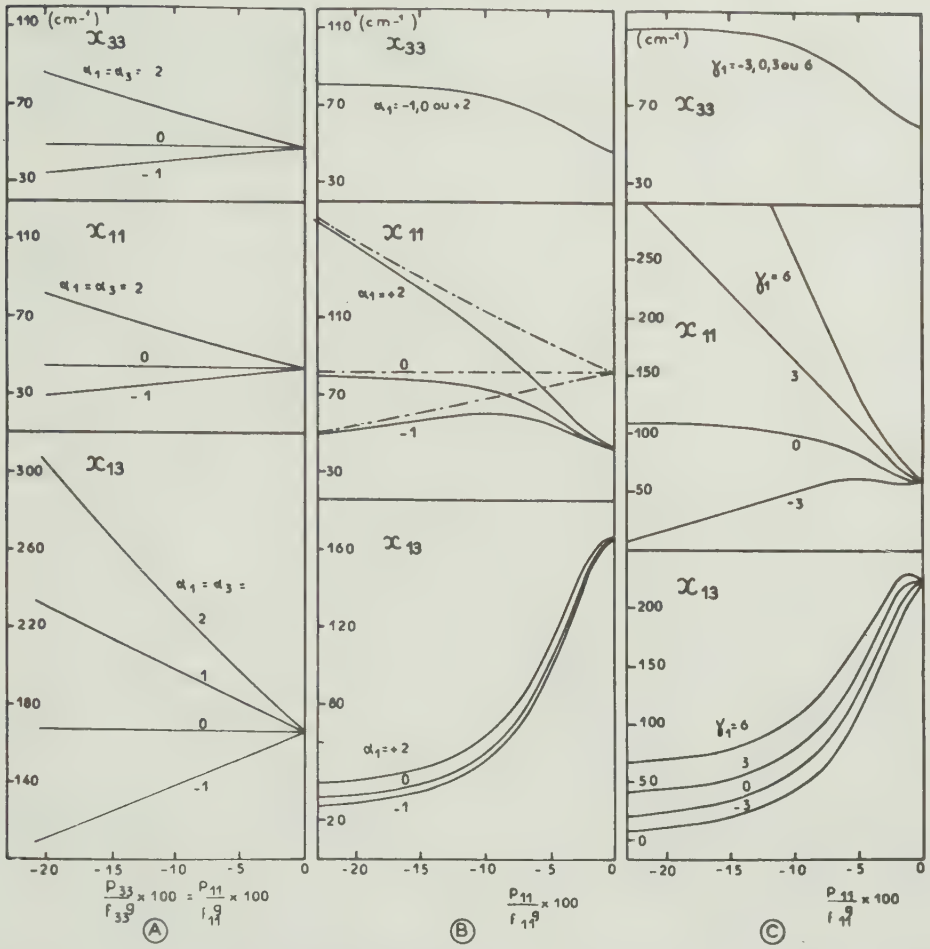


Fig. 6. — Évolution des coefficients d'anharmonicité de H_2O (——) et HOD (—·—) en fonction de f_{11}, f_{33} et des coefficients de Lippincott et Morse. A : pertubation symétrique; B et C : perturbation dissymétrique.

A et B : fonction de Lippincott-Pliba (21) : $a_m = a_m{}^g \left(1 + \alpha_m \frac{p_{mm}}{f^g{}_{mm}}\right)$

C : fonction de Morse (22) : $c_1 = c_1{}^g \left(1 + \gamma_1 \frac{p_{11}}{f^g{}_{11}}\right)$.

b) Modification, par dissolution, de l'interaction entre les vibrations et la rotation.

L'influence sur le spectre de vibration des mouvements rotationnels en solution est difficile à préciser même dans le cas des molécules diatomiques (9); c'est pourquoi nous avons négligé ces mouvements dans le cadre du modèle simple présenté ci-dessus. Cela nous a conduit à faire nos calculs avec un hamiltonien purement vibrationnel. Or pour une molécule polyatomique à l'état gazeux, le calcul de perturbation complet à l'ordre 2 ([17, 24]) aurait fait apparaître, dans les coefficients $x_{ss'}$, une contribution de l'énergie cinétique d'interaction vibration-rotation qui ne figure pas dans la relation (14). Cette contribution est d'autant plus importante que les constantes rotationnelles sont grandes, c'est-à-dire que la molécule est légère; elle affecte différemment les divers coefficients $x_{ss'}$.

Pour H_2O à l'état gazeux, la seule contribution non nulle est apportée à x_{23} : elle a été évaluée à $-31{,}3$ ([27]) ou $-26{,}7$ cm^{-1} ([20, 24]) suivant les auteurs. Cela explique que tous les coefficients d'anharmonicité que nous avons calculés à partir de la fonction potentielle choisie pour décrire l'état gazeux sont en accord avec les valeurs observées, sauf en ce qui concerne x_{23} [x_{23} calculé $= 47{,}6$ cm^{-1} et x_{23} observé $= 20{,}3$ cm^{-1} ([19])].

Ceci limite donc la précision de nos résultats : par exemple, le tableau IV indique les quantités qu'il faut ajouter aux transitions que nous avons calculées pour obtenir des valeurs correctes à l'état gazeux [6]. On voit que les transitions mettant uniquement en jeu la vibration de valence symétrique de H_2O ou D_2O ne sont pas perturbées. Au contraire les fréquences de certaines transitions sont modifiées de façon importante : par exemple dans la figure 5, $\nu(021)$ pour H_2O gaz est environ 100 cm^{-1} trop faible.

Il nous a semblé préférable de négliger cet effet en dehors d'une théorie plus complète du spectre d'une molécule polyatomique en solution. Nos résultats permettent néanmoins de prévoir l'*évolution* des fréquences harmoniques, des coefficients d'anhar-

[6] Les valeurs de Libby ([27]), à partir desquelles le tableau IV a été constitué, sont un peu trop grandes.

TABLEAU V

Influence des variations d'anharmonicité sur les constantes cubiques et quartiques de H_2O dans le cas où la molécule est perturbée de façon symétrique (A) *ou dissymétrique* (B) (*).

(cm^{-1})	A		B	
	$\alpha_1=\alpha_3=0$	$\alpha_1=\alpha_3=+2$	$\alpha_1=0$	$\alpha_1=+2$
K_{111}	- 306	- 370	- 403	- 492
K_{112}	72	92	108	128
K_{122}	121	119	94	93
K_{222}	- 56	- 56	- 54	- 54
K_{113}	0	0	109	144
K_{123}	0	0	- 99	- 104
K_{223}	0	0	74	74
K_{133}	- 852	- 1045	- 199	- 204
K_{233}	172	193	116	116
K_{333}	0	0	- 420	- 420
K_{1111}	40	47	67	81
K_{1122}	- 71	- 71	- 81	- 80
K_{2222}	- 3	- 3	- 3	- 3
K_{1133}	203	246	19	21
K_{2233}	- 98	- 97	- 78	- 78
K_{3333}	33	40	66	66
γ	- 66	- 130	2	0

(*) Colonnes A : $p_{11}/f^g_{11} = p_{33}/f^g_{33} = 0{,}20$.
Colonnes B : $p_{11}/f^g_{11} = 0{,}20$; $p_{33} = 0$.
Définition de α_m : voir figure 6; pour $\alpha_m = 0$, le coefficient a_m de Lippincott-Pliva (relations 21) est celui de la molécule à l'état gazeux.

monicité et des transitions sous l'effet de diverses perturbations de la fonction énergie potentielle.

c) Fréquences harmoniques.

L'essentiel des phénomènes représentés dans la figure 2 a été décrit par divers auteurs ([13, 14]); ceux-ci ont utilisé des constantes de force quadratiques apparentes correspondant aux transitions observées, tandis que nous avons obtenu ces transitions après avoir fait les corrections d'anharmonicité (fig. 2 C et D). Pour H_2O et D_2O, l'écart entre ω_1 et ω_3 (fig. 2 A et B) est presque constant si la variation des constantes de force de valences est symétrique (courbes *c* et *d*), alors qu'il augmente rapidement

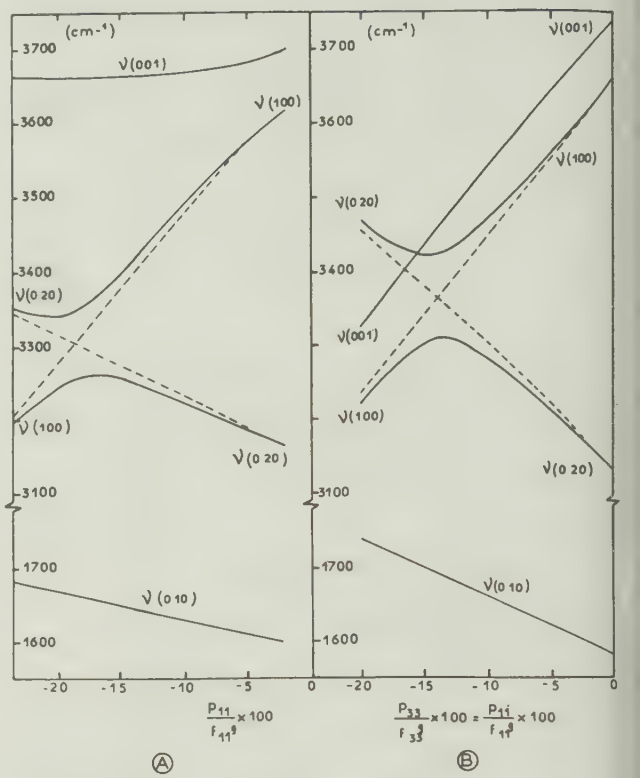


Fig. 7. — Évolution du nombre d'ondes des transitions ν(100), ν(001), ν(020) et ν(010) en fonction de f_{11}, f_{33} et f_{22}.
On a admis que : $p_{22} = -\frac{1}{2}\left(\frac{p_{11}+p_{33}}{f^g_{11}}\right) f^g_{22}$.
- - - - : transitions corrigées de résonance.
——— : transition observables.
A : cas de $(H_2O)_{1-1}$ tel que $f_{33} = 8{,}284$ md/Å.
B : cas de $(H_2O)_{1-2}$ [4].

dans le cas d'une perturbation dissymétrique (courbes *a* et *b*). Cet écart dépend aussi de f_{13} (tableau VI, appendice IV).

La figure 2 (A et B) montre toutefois que la variation de $(\omega_1 + \omega_3)$ en fonction de $(f_{11} + f_{33})$ ne dépend pas, pour H_2O et D_2O, de la symétrie de la perturbation :

$$\frac{\Delta(\omega_1+\omega_3)}{\Delta(f_{11}+f_{33})}(H_2O) = \frac{\Delta\omega(OH)}{\Delta f(OH)}(HOD) = 237\ cm^{-1}\ mdyn^{-1}\ Å$$

$$\frac{\Delta(\omega_1+\omega_3)}{\Delta(f_{11}+f_{33})}(D_2O) = \frac{\Delta\omega(OD)}{\Delta f(OD)}(HOD) = 173\ cm^{-1}\ mdyn^{-1}\ Å$$

au voisinage des valeurs caractérisant la molécule à l'état gazeux. De plus, $\frac{\Delta\omega(OH)}{\Delta\omega(OD)} = 1{,}37$, valeur de la racine carrée du rapport entre les masses réduites μ_{OD} et μ_{OH}; ceci traduit la séparation quasi complète entre élongations et déformation angulaire.

L'évolution du spectre des molécules H_2O, D_2O et HOD calculée en fonction des modifications de géométrie à l'équilibre dépend beaucoup de la méthode utilisée : suivant que l'on tient compte ou non de la variation concomitante de la matrice *f*, l'influence de θ°, par exemple, sur $\omega_2(H_2O)$ est de — 13 ou + 1 cm^{-1}/degré et celle de r^0_{21} sur la fréquence du vibrateur OH de HOD est de — 135 ou

TABLEAU VI

Variation des nombres d'ondes harmoniques en fonction des constantes de force quadratiques d'interaction, au voisinage des valeurs à l'état gazeux.

	ω_1	ω_2	ω_3	ω_1	ω_2	ω_3	ω_1	ω_2	ω_3
	H_2O			D_2O			HOD		
$(\partial\omega_s/\partial f_{13})_e$ $cm^{-1}/0,1$ mdyn $Å^{-1}$	+ 23	0	- 23	+ 17	0	- 17	+ 2	0	- 2
$(\partial\omega_s/\partial f_{12})_e$ $cm^{-1}/0,1$ mdyn (a)	0	- 7	0	- 2	- 4	0	1	- 6	0

(*a*) Certaines variations ne sont pas linéaires et les coefficients de ce tableau ne les décrivent que de façon approchée.

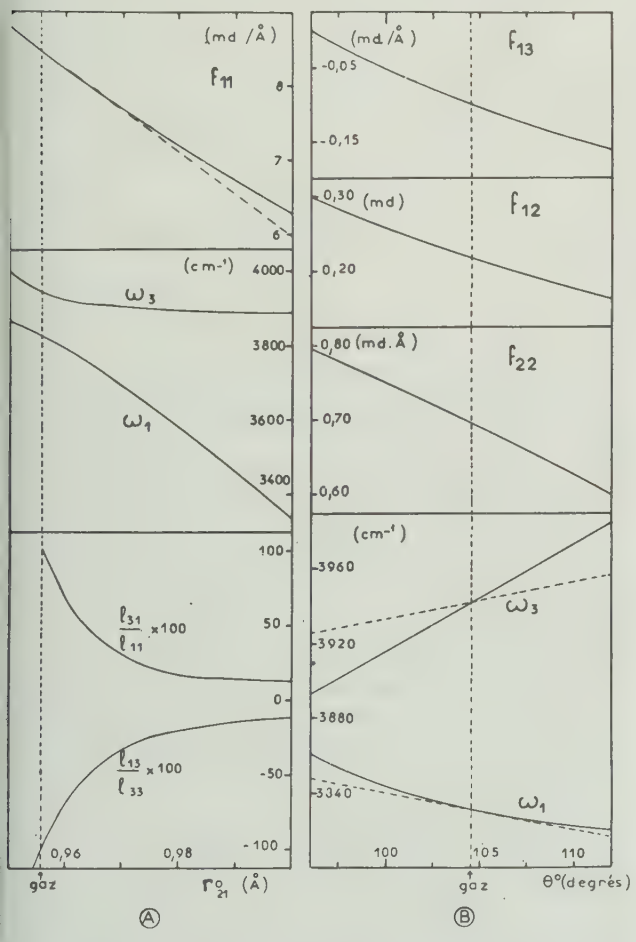


Fig. 8. — Influence de la configuration d'équilibre de H_2O.

A : pour f_{11}, la différence entre les traits plein et pointillé indique la contribution des termes quartiques.

B : pour ω_1 et ω_3, le pointillé correspond à la variation de la matrice g uniquement.

0 cm^{-1}/0,01 Å (tableau VII). Nous pensons qu'il n'est pas possible d'étudier valablement l'influence des variations de géométrie sans tenir compte de l'anharmonicité comme l'ont fait divers auteurs pour H_2O ([13, 26]), à moins que cette anharmonicité ne soit négligeable. Cette façon de faire minimise l'influence des variations de géométrie de la molécule; la figure 8 A indique au contraire des effets très importants : par exemple

$$(\partial f_{11}/\partial r^0_{21})_e = -57 \text{ mdyn. Å}^{-2}.$$

En résumé, l'évolution du spectre des vibrations fondamentales de valence, pour des interactions symétriques ou dissymétriques, est due essentiellement à une diminution des constantes de force f_{11} et f_{33} ([13, 14]). Cette diminution provient soit du fait que les dérivées secondes p_{11} et p_{33} du potentiel de perturbation V_p sont négatives (fig. 2), soit d'un allongement des liaisons, ce qui est équivalent parce que les constantes cubiques f^g_{111} et f^g_{333} sont négatives (fig. 8 A et tableaux III et VII).

d) Forme des vibrations normales.

Une perturbation dissymétrique des molécules H_2O et D_2O provoque facilement le découplage des deux vibrateurs OH ou OD : $\frac{l_{ms}}{l_{ss}}$ indique, dans la figure 3, le rapport des amplitudes des coordonnées R_m et R_s dans la vibration normale Q_s : avec H_2O, si f_{11} diminue de 5 %, la contribution relative de R_3 à Q_1 diminue de 56 %. De même, la forme des coordonnées normales est très sensible à la différence de longueur à l'équilibre entre les liaisons (fig. 8 A).

Pour H_2O et D_2O, la coordonnée normale Q_1 correspond toujours à l'allongement (ou au raccourcissement) simultané des deux liaisons, même si ce mouvement est très dissymétrique; Q_3 correspond à l'allongement d'une liaison pendant que l'autre se raccourcit. Ceci explique pourquoi K_{113} est positif, tandis que K_{133} est négatif (fig. 4, tableau V B).

Pour HOD, le couplage entre les vibrateurs OH et OD est très faible et reste pratiquement constant; cependant, il augmente un peu dans $(HOD)_{1-H-1}$ (fig. 3 B), ce qui correspond au rapprochement de

TABLEAU VII

Variation des nombres d'ondes harmoniques en fonction de la configuration d'équilibre, au voisinage de celle de la molécule d'eau à l'état gazeux [4] (*a*).

		ω_1	ω_2	ω_3	ω_1	ω_2	ω_3	ω_1	ω_2	ω_3
		H_2O			D_2O			HOD		
$(\partial\omega_s/\partial\theta°)_e$	A	- 2	+ 1	+ 2	± 2,5	+ 1	+ 2,5	0	+ 1	0
cm^{-1}/degré	B	- 2	- 13	+ 6	- 2,5	- 9	+ 5,5	+ 1	- 11	+ 2
		$(H_2O)_{1-1}$			$(HOD)_{1-D-1}$			$(HOD)_{1-H-1}$		
$(\partial\omega_s/\partial r_{21})_e$	A	0	- 8,5	0	0	- 5	0	0	- 10	0
$cm^{-1}/0,01$ Å	B		- 15		- 100	- 10,5	- 2	- 135	- 15	- 2
		$(H_2O)_{1-2}$ symétrique								
$(\frac{\partial\omega_s}{\partial r_{21}})_e + (\frac{\partial\omega_s}{\partial r_{23}})_e$	A	0	- 17	0						
$cm^{-1}/0,01$ Å	B	- 140	- 30	- 133						

(*a*) Voir tableau II.
Ligne A : Seule la matrice *g* varie; on a pris pour les constantes de force celles de la molécule d'eau isolée.
Ligne B : Variation de la matrice *g* et de la matrice *f*.

ω_1 et ω_3 pour cette molécule (courbes *g* et *h* des fig. 2 A et B) [4].

e) Constantes anharmoniques et coefficients d'anharmonicité corrigés de résonance.

Les constantes $k_{ss's''}$, $k_{ss's''s'''}$, et par conséquent les coefficients d'anharmonicité, dépendent non seulement des constantes de forces anharmoniques $f_{mm'm''}$, $f_{mm'm''m'''}$, mais aussi de la forme des coordonnées normales par les termes L_{ms}, ... (équations 10, 12 à 14) ([8]). Nous étudierons l'évolution de ces constantes suivant que l'on perturbe ou non la partie anharmonique de la fonction potentielle.

Influence des modifications de couplage des vibrateurs.

Dans les figures 3 et 4, ainsi que dans la figure 6 pour α_m et $\gamma_m = 0$, les variations des constantes anharmoniques ou des coefficients d'anharmonicité proviennent essentiellement de la modification des coordonnées normales sous l'effet des perturbations dissymétriques, puisque les coefficients a_m, b_m et c_m des relations (21 et 22) sont maintenus constants.

Les modifications de couplage des vibrateurs de H_2O bouleversent complètement l'anharmonicité des vibrations (fig. 4). Les effets les plus importants affectent évidemment les constantes cubiques dont certaines (K_{113}, K_{333}) sont nulles pour la molécule H_2O symétrique. Au contraire, les seules constantes quartiques utilisées dans les relations (13) et (14) ne peuvent pas être nulles car elles sont du type K_{ssss} ou $K_{sss's'}$. Deux sortes de contributions expliquent l'évolution de ces constantes (fig. 4) : (I) la rupture de symétrie entraîne une augmentation des constantes K_{ss3} et K_{123} [7]; (II) le découplage faisant apparaître une situation de vibrateurs isolés, les constantes K_{sss} et K_{ssss} qui caractérisent chaque vibration augmentent ([8]), et les constantes d'interaction diminuent. Pour K_{111}, seul l'effet (II) intervient; K_{333} augmente plus fortement parce que les effets (I) et (II) fournissent des contributions de même signe. Au contraire K_{113} passe par un maximum car ces contributions sont opposées. Enfin l'influence du découplage (II) provoque une grande diminution de K_{133} et K_{1133}.

A partir de l'évolution des constantes anharmoniques, celle des coefficients d'anharmonicité est prévisible : la diminution de K_{133} et K_{1133} entraîne celle de x_{13}, coefficient auquel ces constantes contribuent de façon primordiale (relation 14). $(K_{133})^2$ intervient aussi pour déterminer x_{33}, mais sa diminution est largement compensée, dans la relation (13), par l'augmentation de $(K_{333})^2$, ce dernier terme y intervenant avec un coefficient environ 9 fois plus grand. Ainsi, on attend une augmentation de x_{33},

[7] Pour les constantes anharmoniques, nous parlons d'augmentation ou de diminution en valeurs absolues, sauf indication contraire.

a valeur étant doublée pour un découplage quasi otal ([8]).

La figure 3 montre l'évolution des coefficients l'anharmonicité de H_2O et D_2O, déterminée par es modifications complexes des constantes anharnoniques. Elle met en évidence l'étroite relation ntre ces variations des coefficients d'anharmonicité t l'évolution du couplage mécanique entre les vibraeurs OH ou OD : une perturbation dissymétrique ntraîne la diminution de x_{13} et l'augmentation oncomitante de x_{33} et x_{11} par suite du découplage. e coefficient x_{13} subit l'effet le plus important, nais sa variation ne devient rapide que pour un baissement de constante de force plus grand que 1 2 %. La figure 3 confirme en outre que x_{33} $(H_2O)_{1-1}$ end vers la valeur qui caractérise une liaison OH ratiquement isolée ([4]), ce qui correspond à la notion l'anharmonicité de groupe ([8, 28]). Il est clair que le découplage provoqué par une modification dissynétrique de longueur à l'équilibre des liaisons fig. 8 A) aura les mêmes effets sur ces coefficients l'anharmonicité.

En opposition, pour une perturbation symétrique le H_2O ou D_2O, x_{13}, x_{11} et x_{33} ne varient pratiquenent pas si la fonction potentielle n'est pas déformée fig. 6 A : courbes pour $\alpha_1 = \alpha_3 = 0$).

Influence des modifications d'anharmonicité de la onction potentielle.

Pour obtenir les résultats de la figure 6, la surface l'énergie potentielle a été déformée en faisant arier non seulement les constantes de force quadraiques f_{mm}, mais aussi les coefficients a_m ou c_m des onctions de Lippincott-Pliva ou de Morse (relaions 21 et 22) qui définissent l'anharmonicité de élongation des vibrateurs. L'évolution des coefficients d'anharmonicité est très différente suivant ue les modifications d'anharmonicité (courbes pour α_m de -1 à $+2$) sont appliquées à une molécule H_2O symétrique (fig. 6 A) ou non (fig. 6 B et C).

Si les deux vibrateurs de H_2O sont perturbés le façon identique, les relations approchées $x_{33} \simeq x_{11}$ t $x_{13} \simeq 4x_{11}$ ([8]) restent assez bien vérifiées. C'est donc x_{13} qui est le plus modifié lors d'une variation l'anharmonicité ($\Delta x_{13} \simeq 4\Delta x_{11} \simeq 4\Delta_{33}$).

En opposition, si le vibrateur défini par R_1 est seul perturbé, x_{13} ne dépend pratiquement pas de 'anharmonicité de ce vibrateur (fig. 3 B : les courbes our $\alpha_1 = -1$, 0 ou $+2$ sont très voisines); l'évoution de x_{13} est essentiellement définie par la modiication du couplage des vibrateurs étudiée ci-dessus t due à la diminution de f_{11}. Dans ce cas, c'est le oefficient x_{11} qui est fortement perturbé parce qu'il st caractéristique de l'élongation R_1, comme dans HOD. En particulier, pour une perturbation non symétrique assez forte, les courbes x_{11} $(H_2O)_{1-1}$ t x_{11} $(HOD)_{1-H-1}$ deviennent tangentes (fig. 6 B) [4]; si $\alpha_1 = -1$, la première passe par un maximum : $x_{11}(H_2O)_{1-1}$ croît d'abord avec le découplage, puis c'est la diminution d'anharmonicité qui l'emporte.

L'ensemble de ces phénomènes peut être analysé à partir de l'évolution des constantes anharmoniques. Le tableau V contient, à titre d'exemple, les constantes cubiques et quartiques calculées pour une diminution de 20 % de f_{11} et f_{33} (colonnes A) ou de f_{11} seule (colonnes B). Alors que K_{133} et K_{1133} sont les plus perturbées pour une modification d'anharmonicité identique des deux vibrateurs dans la molécule H_2O symétrique (tableau V A), ces constantes ne dépendent pratiquement pas de l'anharmonicité pour une molécule dissymétrique (tableau V B). Dans ce dernier cas, seules les constantes K_{111}, K_{112}, K_{113} et K_{1111} augmentent nettement, en valeur absolue : le terme en $K_{333}K_{113}$ étant négatif, dans l'expression de x_{13} (relation 14), sa variation est opposée à celle des autres termes, ce qui explique que x_{13} ne rend pas compte des variations d'anharmonicité. Au contraire, dans l'expression de x_{11} (relation 13), toutes les constantes cubiques étant au carré, elles fournissent des contributions positives qui entraînent l'augmentation de x_{11} (fig. 6 B).

Remarquons enfin que le modèle anharmonique simplifié rend compte de l'essentiel de ces phénomènes (fig. 6 C) : diminution de x_{13} et augmentation de x_{11} et x_{33} sous l'effet d'une perturbation dissymétrique, manifestation d'une variation d'anharmonicité essentiellement dans le coefficient x_{11}. Ce résultat est d'autant plus net que les variations d'anharmonicité effectuées dans ce cas sont très grandes (γ_1 de -3 à $+6$). Ce modèle simplifié apparaît donc bien adapté à l'étude approchée de l'anharmonicité de l'élongation des liaisons.

f) Résonances, transitions observables et coefficients d'anharmonicité apparents.

La figure 2 (C et D) montre l'évolution des transitions $\nu(001)$ et $\nu(100)$ pour H_2O et D_2O en fonction de f_{11} et f_{33}. Ces courbes ont, pour l'essentiel, les mêmes caractéristiques que celles de la figure 2 (A et B) discutées plus haut. Cependant, pour les perturbations symétriques, l'écart entre les transitions $\nu(001)$ et $\nu(100)$ n'est plus constant : ceci provient de la résonance entre les niveaux (100) et (020). A titre d'essai, nous avons étudié cette résonance dans des conditions plus proches des spectres observés en faisant augmenter f_{22} (fig. 7) ([14]). Si K_{122} varie peu (tableau II), le maximum de résonance est observé pour une perturbation symétrique de -14 % ou dissymétrique de -19 % des constantes de force d'élongation. Rappelons que, dans la figure 7 B, de faibles différences entre f_{11} et f_{33} pourraient entraîner une résonance entre (020) et (001) (paragraphe B. 4. *a*).

Dans la région des premières harmoniques des vibrations de valence de H_2O et D_2O, le problème des résonances est encore plus complexe (fig. 5 et tableau II). L'élément de matrice couplant les niveaux (200) et (021) étant nul dans notre calcul, les transitions observables correspondantes peuvent se croiser (fig. 5). Au contraire, les niveaux (200) et (120) d'une part, (101) et (021) d'autre part, peuvent être en résonance. Il est possible par ailleurs que ce dernier couple de niveaux soit nettement plus rapproché que dans notre calcul non seulement

à cause de la contribution négligée dans x_{23} et discutée au paragraphe B.4. *b*, mais aussi parce que ω_2 augmente par formation de liaison hydrogène ([1, 14]). Dans ces conditions, la transition $\nu(101)$ observée pourrait conduire à une évaluation trop faible de x_{13}. Enfin, pour les molécules H_2O et D_2O à l'état vapeur (fig. 5 pour $p_{11} = 0$), les transitions $\nu(002)$ et $\nu(200)$ observées sont écartées par la résonance de Darling et Dennison ([20]) : il s'ensuit que x_{11} et x_{33} apparents sont respectivement plus grands et plus petits que s'ils sont corrigés des résonances. Cette résonance augmente fortement en même temps que l'anharmonicité dans les molécules symétriques, comme le montre la variation de l'élément de matrice γ qui couple les niveaux (200) et (002) (tableau V A). Au contraire, sous l'effet d'une perturbation dissymétrique, γ diminue rapidement (fig. 4 et tableau V) ; comme les niveaux s'écartent, la résonance de 2e ordre disparaît pratiquement pour une dissymétrie d'environ 5 % de H_2O (fig. 3 et 5). Pour une dissymétrie plus grande, des résonances de 1er ordre, discutées ci-dessus, interviennent et perturbent $\nu(200)$ en sens contraire (fig. 3 et 5).

Pour HOD, nous avons tenté d'étudier les résonances indiquées dans le tableau I. Mais les résultats sont difficilement exploitables car nous avons déjà vu (paragraphe B.2) qu'il est difficile de trouver une fonction potentielle qui rende compte de ces résonances à l'état vapeur.

C. — Extension des résultats obtenus avec l'eau.

La méthode utilisée pour connaître l'influence de perturbations spécifiques sur le spectre d'une molécule peut s'appliquer non seulement aux actions intermoléculaires en solution, mais aussi dans le cas de liaisons hydrogène intramoléculaires.

Nos résultats montrent l'importance du couplage des coordonnées internes dans l'étude de l'anharmonicité des vibrations des molécules polyatomiques. Si toutefois le couplage d'un groupement avec le reste de la molécule est faible, et surtout s'il n'est *pas modifié par dissolution*, il est possible d'étudier, avec une bonne approximation, l'anharmonicité de ce groupement isolé ([8]). De tels travaux ont déjà été réalisés pour des groupements diatomiques XH dans des molécules de phénol, alcools, amines secondaires ([3–6]). De la même façon, nos résultats sont généralisables aux groupements XH_2, XD_2 et XHD des amines primaires.

1. — *Attribution du spectre d'un groupement* XY_2 *dans la région des premières transitions harmoniques et de combinaison.*

Alors que l'évolution des vibrations fondamentales de valence de groupements XH_2, sous l'effet de perturbations, a déjà été interprétée systématiquement ([13, 14]), l'attribution des transitions harmoniques et de combinaisons a fait l'objet de beaucoup de tâtonnements ([29–33]). Des interprétations erronées auraient été évitées en appliquant au groupement XH_2 les méthodes d'étude des molécules polyatomiques comme nous l'avons fait dans la figure 5 [8].

a) Spectre attendu pour des groupements XY_2 *symétriques ; influence de la substitution isotopique des atomes* Y.

Dans la figure 5, les ordonnées pour $p_{11} = 0$ rappellent la fréquence des transitions du groupement XH_2 symétrique. On constate que $\nu(101)$ est plus proche de $\nu(200)$ que de $\nu(002)$, ce qui constitue une propriété générale des groupements XY_2 symétriques pour lesquels $\omega_3 > \omega_1$ ([8]) : l'écart entre le milieu de l'intervalle $\nu(002)$-$\nu(200)$ et la position de $\nu(101)$ est de l'ordre de $2x_{11}$. On s'attend donc à ce que les bandes $\nu(101)$ et $\nu(200)$ ne soient pas ou soient mal résolues ([1]). La résolution dépend de la largeur des bandes donc du solvant utilisé : ainsi pour l'aniline les deux bandes sont observées dans le cyclohexane mais pas dans le tétrachlorure de carbone ([30]).

La situation est nettement plus favorable pour les groupements XD_2 pour deux raisons (fig. 5) : d'une part l'écart entre ω_3 et ω_1 augmente en général avec la masse réduite des atomes X et Y (appendice IV) ; d'autre part x_{11} est inversement proportionnel à cette masse réduite ([8]) : $x_{11}(XD_2) \simeq 0{,}5x_{11}(XH_2)$. Ainsi pour XD_2, l'intervalle $\nu(200)$-$\nu(002)$ est en général plus grand, et $\nu(101)$ plus près du milieu de cet intervalle que pour XH_2 (fig. 5). On observe en effet pour la différence $\nu(101)$-$\nu(200)$: 42 et 75 cm^{-1} pour H_2O et D_2O en solution dans le tétrachlorure de carbone ([1]) ; 36 et 89 cm^{-1} pour l'aniline NH_2 et ND_2 en solution dans le cyclohexane ([30]). Les trois bandes $\nu(200)$, $\nu(101)$ et $\nu(002)$ seront donc mieux résolues pour XD_2 que pour XH_2, d'autant plus qu'elles sont plus étroites pour le premier que pour le second : c'est bien ce qui est observé ([1, 30]).

b) Évolution du spectre d'un groupement XH_2 *et* XD_2 *sous l'effet d'une perturbation dissymétrique.*

La figure 5 montre aussi, lorsque $p_{11} < 0$, l'évolution attendue dans le cas où un groupement XY_2 subit une perturbation dissymétrique. L'écart entre $\nu(101)$ et $\nu(200)$ augmente rapidement et l'on attend que ces deux bandes deviennent nettement séparées. C'est effectivement ce qui est observé avec des amines aromatiques dont un vibrateur du groupement amine est en interaction avec un substituant en *ortho* ([29, 30]). Cependant, divers auteurs ont attribué ces deux bandes à la première harmonique de valence symétrique, et interprété ce dédoublement en admettant un double minimum pour la fonction potentielle du vibrateur engagé dans une liaison hydrogène intramoléculaire ([32]). En réalité la figure 5

[8] Dans la figure 5, les combinaisons $\nu(021)$ et $\nu(120)$ doivent être plus rapprochées, pour les amines que pour l'eau, des autres transitions, car la valeur du rapport ω_2/ω_1 y est plus grande ([34]).

montre que l'attribution plus récente de MORITZ puis LADY et coll. ([30], [31]) — soit $\nu(200)$ et $\nu(101)$ respectivement pour les bandes de basse et de haute fréquence — est beaucoup plus vraisemblable.

2. — *Étude de l'anharmonicité des vibrations des groupements* XH_2.

Notre étude montre qu'il est important d'examiner tous les coefficients d'anharmonicité x_{ss} et $x_{ss'}$ pour obtenir des renseignements sur l'anharmonicité des vibrations. Nous analyserons de cette façon ([2]) les spectres que nous avons présentés antérieurement ([1]). Au contraire, l'utilisation du terme spectral qui caractérise les molécules diatomiques ([33], [35]) peut conduire à des interprétations erronées ([2]). On attend deux catégories de modifications des coefficients d'anharmonicité par rapport à ceux d'un groupement non perturbé :

I. La diminution de x_{13} accompagnée d'une augmentation de x_{33} indique un découplage des vibrateurs du groupement XH_2 ou XD_2 dû à une perturbation dissymétrique. Si, de plus, les variations de x_{11} et x_{33} sont voisines, cela indique que l'anharmonicité du vibrateur associé n'est pratiquement pas modifiée. Mais une augmentation de x_{11} plus grande que celle de x_{33}, ou une diminution, pourraient être interprétées comme une augmentation, ou une diminution, de l'anharmonicité du vibrateur perturbé, moyennant les précautions indiquées pour les vibrateurs diatomiques ([5]).

II. Si les coefficients x_{13}, x_{11} et x_{33} varient dans le même sens et si la variation de x_{13} est environ 4 fois plus grande que celle de x_{11} et x_{33}, le groupement XH_2 est soumis à une perturbation symétrique; la modification d'anharmonicité des vibrateurs s'effectue dans le même sens que celle des coefficients. Il est possible, comme nous l'avons dit au paragraphe B.4 *a*, que cette situation soit purement théorique et décrive mal les complexes 1-2 ([2]).

Les différences entre les coefficients d'anharmonicité de l'aniline et de diverses anilines *ortho* substituées ([30]) s'interprètent par une perturbation dissymétrique avec découplage des vibrateurs (cas I). Cette interprétation confirme celle que nous avons faite plus haut en examinant la position relative des bandes harmoniques et de combinaison. De plus, quand le substituant est assez fortement accepteur de proton, l'augmentation de x_{11} est nettement plus grande que celle de x_{33} ([30]) : ceci suggère que l'anharmonicité du vibrateur associé augmente.

L'influence des variations de couplage entre les vibrateurs de groupements XH_2 nous apparaît donc fondamentale pour expliquer l'évolution des coefficients d'anharmonicité. C'est pourquoi nous considérons, schématiquement, qu'une perturbation dissymétrique « découple » les vibrateurs, bien qu'il y ait toujours un mouvement en phase et en opposition de phase (fig. 3); ceci avait conduit LAURANSAN et coll. à parler au contraire de vibrations symétrique et antisymétrique ([13], [34]).

Remerciements.

Nous exprimons notre gratitude à Mademoiselle JOSIEN, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, et à Monsieur LASCOMBE, Professeur à l'Université de Bordeaux, pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail. Nous remercions aussi Monsieur LIMOUZI pour sa collaboration à la programmation du calcul.

Appendice I.

Relation entre coordonnées internes de valence et coordonnées déplacement cartésiennes; coordonnées d'Eliashevich.

Exemple de l'élongation d'une liaison.

La figure 9 *a* représente une configuration instantanée des noyaux i et j et leur position à l'équilibre pour laquelle les grandeurs sont repérées par l'exposant e. Le mouvement de chaque noyau i peut être décrit par un vecteur déplacement $\rho_i(t)$; nous admettons que $\rho_i(t)$ ne renferme aucune composante de translation ou de rotation d'ensemble de la molécule.

Soient α, β, ... les coordonnées des noyaux dans un système d'axes cartésiens rigidement liés à la configuration d'équilibre. Les composantes cartésiennes des vecteurs $\rho_i(t)$, $r_{ij}(t)$, r^e_{ij}, ... sont $\rho_i{}^\alpha(t)$, $r^\alpha{}_{ij}(t)$, $r^{e\alpha}_{ij}$, ... ($\alpha = x, y, z$). e_{ij} est un vecteur unitaire dont les composantes $e^\alpha{}_{ij}$ constituent les cosinus directeurs de la liaison ij à l'équilibre.

L'allongement *exact* de la liaison par rapport à la longueur à l'équilibre s'exprime, à un instant donné :

$$\Delta r_{ij}(t) = |r_{ij}(t)| - |r^e_{ij}|.$$

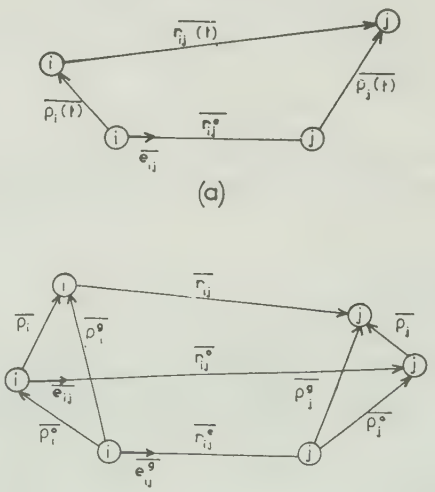


Fig. 9. — Relation entre élongation d'une liaison ij et vecteurs déplacements des noyaux i et j.
(*a*) Cas d'une molécule isolée (longueur à l'équilibre r^e_{ij});
(*b*) Cas d'une molécule en solution (longueur à l'équilibre en solution r^0_{ij} et à l'état gazeux r^e_{ij}).

Dans la suite nous n'explicitons plus la dépendance du temps et nous écrivons r_{ij} pour $|\overline{r_{ij}(t)}|$. Ainsi :

$$r_{ij} = \left[\sum_{\alpha} (r^{\alpha}{}_{ij})^2\right]^{1/2}.$$

De plus (fig. 9 *a*) :

$$r^{\alpha}{}_{ij} = r^{e\alpha}_{ij} + \rho_j{}^{\alpha} - \rho_i{}^{\alpha}.$$

D'où :

$$\Delta r_{ij} = \left[\sum_{\alpha} (r^{e\alpha}_{ij} + \rho_j{}^{\alpha} - \rho_i{}^{\alpha})^2\right]^{1/2} - \left[\sum_{\alpha} (r^{e\alpha}_{ij})^2\right]^{1/2}.$$

La relation exacte entre Δr_{ij} et les $\rho_j{}^{\alpha}$ et $\rho_i{}^{\alpha}$ n'est donc *pas linéaire.*

Cependant, on peut développer r_{ij} en série au voisinage de $r^{e}{}_{ij}$ en fonction des composantes $r^{\alpha}{}_{ij}$. On obtient alors la relation approchée ([7], [36]) :

$$\Delta r_{ij} = \sum_{\alpha} e^{\alpha}{}_{ij}(\rho_j{}^{\alpha} - \rho_i{}^{\alpha}) + \frac{1}{2}\sum_{\alpha} \frac{1 - (e^{\alpha}{}_{ij})^2}{r^{e}{}_{ij}}(\rho_j{}^{\alpha} - \rho_i{}^{\alpha})^2 - \frac{1}{2}\sum_{\substack{\alpha,\beta \\ \alpha \neq \beta}} \frac{e^{\alpha}{}_{ij} e^{\beta}{}_{ij}}{r^{e}{}_{ij}}(\rho_j{}^{\alpha} - \rho_i{}^{\alpha})(\rho_j{}^{\beta} - \rho_i{}^{\beta}) + \cdots \quad (23)$$

On peut exprimer de façon analogue la variation d'angle entre deux liaisons *ij* et *ik* ayant l'atome *i* en commun ([7], [36]). Pour faciliter les notations, les 3 N composantes $\rho_i{}^{\alpha}$, $\rho_j{}^{\beta}$, ... ($i, j, \ldots = 1$ à N; $\alpha, \beta, \ldots = x, y, z$) peuvent être représentées par ρ_h, $\rho_{h'}$, ... ($h, h', \ldots = 1$ à 3 N). On obtient :

$$r_m = b_h{}^m \rho_h + \frac{1}{2} b^m_{hh'} \rho_h \rho_{h'} + \frac{1}{6} b^m_{hh'h''} \rho_h \rho_{h'} \rho_{h''} + \cdots \quad // (24)$$

Nous parlons de champ de forces « approché » (constantes f) ou « instantané » (constantes φ) suivant que l'on se limite ou non aux termes linéaires, ces derniers définissant les coordonnées d'Eliashevich ([18], [37]). Par exemple, la coordonnée d'Eliashevich qui décrit de façon approchée l'élongation de la liaison *ij* sera, sous forme vectorielle, d'après la relation (23) :

$$R_m = \overline{e_{ij}}(\overline{\rho_j} - \overline{\rho_i}).$$

Elle correspond donc à la projection des vecteurs déplacement sur la configuration d'équilibre.

Appendice II.

Comparaison des expressions de l'énergie potentielle en fonction des coordonnées d'Eliashevich et en fonction des coordonnées de valence « instantanées ».

En faisant le changement de variable (24) dans (1), on obtient :

$$V = V(0) + \frac{1}{2}\varphi_{mm'}(b_h{}^m b^{m'}_{h'} \rho_h \rho_{h'} + b_h{}^m b^{m'}_{h'h'} \rho_h \rho_{h'} \rho_{h'} + \cdots) + \frac{1}{6}\varphi_{mm'm''}(b_h{}^m b^{m'}_{h'} b^{m''}_{h''} \rho_h \rho_{h'} \rho_{h''} + \cdots) + \cdots \quad // (25)$$

D'autre part, puisque $R_m = \sum_h b_h{}^m \rho_h$, on obtient, à partir de la relation (8) :

$$V = V(0) + \frac{1}{2} f_{mm'} b_h{}^m b^{m'}_{h'} \rho_h \rho_{h'} + \frac{1}{6} f_{mm'm''} b_h{}^m b^{m'}_{h'} b^{m''}_{h''} \rho_h \rho_{h'} \rho_{h''} + \cdots \quad // (26)$$

En identifiant les termes de même degré en ρ dans (25) et (26), on voit que $f_{mm'} \equiv \varphi_{mm'}$: les constantes quadratiques sont identiques dans les deux représentations. Au contraire, les coefficients d'ordre supérieur sont, en général, différents; par exemple, les constantes quadratiques $\varphi_{mm'}$ interviennent pour définir les constantes cubiques $f_{mm'm''}$ ([36]).

Appendice III

Étude de la dissolution avec les coordonnées d'Eliashevich : changement de variable $R^g_m = R_m + d_m$ *(exemple de l'élongation d'une liaison).*

La figure 9 *b* représente une configuration instantanée des noyaux *i* et *j* et leurs positions d'équilibre à l'état vapeur (exposants *e* et *g*) et en solution (exposant *o*) : pour une molécule polyatomique, les configurations d'équilibre de la molécule isolée ou dissoute ne sont pas superposables en général puisque l'on ne peut superposer qu'un atome et la direction d'une liaison. Par rapport à la configuration d'équilibre de la molécule dissoute, la coordonnée d'Eliashevich s'écrit (Appendice I) :

$$R_m = \overline{e_{ij}}(\overline{\rho_j} - \overline{\rho_i}).$$

Cependant, le modèle que nous avons développé au paragraphe A consiste à représenter V_g et V_p à l'aide de variables définies par rapport à la configuration d'équilibre de la molécule à l'état gazeux; soit pour l'élongation : $R^g_m = \overline{e^g{}_{ij}}(\overline{\rho_j{}^g} - \overline{\rho_i{}^g})$.

Le changement de variable $R^g_m = R_m + d_m$ revient à utiliser la grandeur :

$$d_m = \overline{e^g{}_{ij}}(\overline{\rho_j{}^g} - \overline{\rho_i{}^g}) - \overline{e_{ij}}(\overline{\rho_j} - \overline{\rho_i}).$$

Pour évaluer d_m, on définit les vecteurs $\overline{\rho_i{}^0} = \overline{\rho_i{}^g} - \overline{\rho_i}$ et $\overline{h^0}{}_{ij} = \overline{e_{ij}} - \overline{e^g{}_{ij}}$ reliant respectivement les vecteurs déplacements et les vecteurs unitaires qui se réfèrent aux deux configurations d'équilibre (fig. 9 *b*). On obtient alors :

$$d_m = \overline{e^g{}_{ij}}(\overline{\rho_j{}^0} - \overline{\rho_i{}^0}) + \overline{h^0}{}_{ij}(\overline{\rho_i} - \overline{\rho_j}). \quad (27)$$

Le premier terme ne dépend que des configurations d'équilibre de la molécule en solution et à l'état gazeux : il correspond de façon approchée à l'allongement de la liaison lors de la dissolution.

Le deuxième terme de la relation (27) montre que les coordonnées d'Eliashevich ne sont pas parfai-

ement adaptées à l'étude de la dissolution : ce terme lépend du temps, comme les vecteurs ρ_i et ρ_j et est lonc modulé au cours des vibrations. Cependant $\overline{h^0_{ij}}$ sera très petit si les modifications de confiuration d'équilibre par dissolution ne sont pas trop rrandes. Le deuxième terme sera donc faible en généal, ce qui permet de le négliger. Les cas les plus avorables sont les suivants :

a) Si la liaison *ij* a des directions parallèles dans les leux configurations d'équilibre, $\overline{h^0_{ij}} = 0$; on a llors $d_m = \delta_m = r^0_{ij} - r^e_{ij}$ = variation de longueur par dissolution.

b) S'il s'agit d'une élongation pure, les vecteurs ρ_i et ρ_j seront, en général, approximativement perpendiculaires à $\overline{h^0_{ij}}$; cela entraîne $d_m \simeq \delta_m$.

Appendice IV

Résonance mécanique dans une molécule XY_2 *symétrique : étude de la différence entre les fréquences* ω_1 *et* ω_3 *en fonction de la masse de l'isotope* Y.

Si l'on néglige la vibration de déformation d'une nolécule XY_2 symétrique, les solutions de l'équation léterminante sont :

$$\lambda_3 = \left(\frac{1}{\mu} - \frac{\cos\theta}{m_x}\right)(f_{11} - f_{13})$$

$$\lambda_1 \simeq \left(\frac{1}{\mu} + \frac{\cos\theta}{m_x}\right)(f_{11} + f_{13})$$

où f_{11} et f_{13} sont les constantes quadratiques d'élongation et d'interaction liaison-liaison, et avec $\mu = \dfrac{m_x m_y}{m_x + m_y}$.

Les valeurs approchées des fréquences des vibrations de valence symétrique et antisymétrique ω_1 et ω_3 sont alors :

$$\omega_1 \simeq \omega^0\left(1 + \frac{C}{2}\right) \quad \text{et} \quad \omega_3 \simeq \omega^0\left(1 - \frac{C}{2}\right)$$

avec

$$\omega^0\,(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{2\pi c}\left[\frac{f_{11}}{\mu}\right]^{1/2}$$

et

$$C = \frac{\mu\cos\theta}{m_x} + \frac{f_{13}}{f_{11}}.$$

L'écart entre les fréquences harmoniques est

$$\Delta\omega = |\omega_1 - \omega_3| = \omega^0|C| = \frac{\sqrt{f_{11}}}{2\pi c}\left|\frac{\cos\theta\sqrt{\mu}}{m_x} + \frac{f_{13}}{f_{11}\sqrt{\mu}}\right|.$$

La valeur minimum de $\Delta\omega$ correspond à :

$$\mu = \left|\frac{f_{13} m_x}{f_{11}\cos\theta}\right| = \mu_{\min}$$

dont la valeur, éventuellement fictive, est définie sauf pour $\theta = 90^o$.

La courbe $\Delta\omega$ en fonction de $\sqrt{\mu}$, définie pour $\mu > 0$, est décroissante pour $\mu < \mu_{\min}$ et croissante pour $\mu > \mu_{\min}$. L'écart entre ω_1 et ω_3 augmente donc, en général, avec la masse de l'isotope Y, si l'angle entre les deux liaisons est assez différent de 90°. Pour l'eau avec ^{16}O, $\mu_{\min} = 0{,}76$; c'est pourquoi on observe ([27]) que l'écart $\Delta\omega$ augmente en même temps que la masse des isotopes ^1H, ^2H et ^3H :

$$\Delta\omega(H_2O) = 111\ \text{cm}^{-1} < \Delta\omega(D_2O) = 126\ \text{cm}^{-1} < \Delta\omega(T_2O) = 139\ \text{cm}^{-1}.$$

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. Burneau et J. Corset. — *J. Chim. Phys. Physico-chim. Biol.*, 1972, **69**, 142.
(2) A. Burneau et J. Corset. — *J. Chim. Phys. Physico-chim. Biol.*, 1972, **69**, 171.
(3) C. Berthomieu et C. Sandorfy. — *J. Mol. Spectrosc.*, 1965, **15**, 15.
G. Durocher et C. Sandorfy. — *J. Mol. Spectrosc.*, 1967, **22**, 347.
P. V. Huong, M. Perrot et G. Turrell. — *J. Mol. Spectrosc.*, 1968, **28**, 341.
P. V. Huong, M. Couzi et J. Lascombe. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, Ser B, 1968, **266**, 172.
M. Perrot, G. Turrell et P. V. Huong. — *J. Mol. Spectrosc.*, 1970, **34**, 47.
(4) G. Durocher et C. Sandorfy. — *J. Mol. Spectrosc.*, 1965, **15**, 22.
M. Asselin, G. Belanger et C. Sandorfy. — *J. Mol. Spectrosc.*, 1969, **30**, 96.
(5) A. Foldes et C. Sandorfy. — *J. Mol. Spectrosc.*, 1966, **20**, 262.
(6) A. Foldes et C. Sandorfy. — *Canad. J. Chem.*, 1970, **48**, 2197.
(7) A. Burneau. — *Thèse* 3e *cycle*, Paris, 1970.
(8) A. Burneau. — En préparation.
(9) D. Robert et L. Galatry. — *Chem. Phys. Lett.*, 1968, **1**, 526.
S. Bratos, J. Rios et Y. Guissani. — *J. chem. Phys.*, 1970, **52**, 439.
(10) J. Kirkwood. — *J. chem. Phys.*, 1934, **2**, 351.
(11) E. Bauer et M. Magat. — *J. Phys. Radium*, 1938, **9**, 319.
(12) A. D. Buckingham. — *Trans. Faraday Soc.*, 1960, **56**, 753.
(13) J. Lauransan, J. Corset et M. T. Forel. — *Ann. Chim.*, (Paris), 1968, **3**, 109.
(14) G. V. Yuknevich. — *Opt. Spektrosk.*, 1963, p. 223. (*Opt. Spectrosc.*, Supp. 2, p. 114).
(15) N. D. Goggeshall. — *J. chem. Phys.*, 1950, **18**, 978.
E. R. Lippincott et R. Schroeder. — *J. chem. Phys.*, 1955, **23**, 1099.
J. Lascombe et M. L. Josien. — *J. Chim. phys.*, 1957, **54**, 761.
(16) S. Bratož et D. Hadži. — *J. chem. Phys.*, 1957, **27**, 991.
(17) H. H. Nielsen. — *Rev. Mod. Phys.*, 1951, **23**, 90.
(18) E. B. Wilson, J. C. Decius et P. C. Cross. — *Molecular Vibrations* (McGraw Hill Inc., New York, 1955).
(19) W. S. Benedict, N. Gailar et E. K. Plyler. — *J. chem. Phys.*, 1956, **24**, 1139.
(20) B. T. Darling et D. M. Dennison. — *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 128.
(21) J. W. Nibler et G. C. Pimentel. — *J. Mol. Spectrosc.*, 1968, **26**, 294.
(22) D. Papousek et J. Pliva. — *Coll. czech. chem. Comm.*, 1964, **29**, 1973.
(23) J. Pliva. — *Coll. czech. chem. Comm.*, 1958, **23**, 777.
(24) K. Kuchitsu et Y. Morino. — *Bull. chem. Soc. Jap.*, 1965, **38**, 815.
(25) E. R. Lippincott et R. Schroeder. — *J. chem. Phys.*, 1955, **23**, 1131.

(26) P. Saumagne et M. L. Josien. — *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 813.
(27) W. F. Libby. — *J. chem. Phys.*, 1943, **11**, 101.
(28) S. Reichman et J. Overend. — *J. chem. Phys.*, 1968, **48**, 3095.
(29) K. B. Whetsel. — *Applied Spectroscopy Reviews*, édité par E. G. Brame Jr. (Marcel Dekker, Londres, 1969). Vol. 2. Cette référence contient une bibliographie complète.
(30) J. H. Lady et K. B. Whetsel. — *Spectrochim. Acta*, 1965, **21**, 1669.
(31) A. G. Moritz. — *Spectrochim. Acta*, 1964, **20**, 1642.
(32) P. J. Krueger. — *Canad. J. Chem.*, 1964, **42**, 201.
(33) P. J. Krueger. — *Canad. J. Chem.*, 1963, **41**, 363.
(34) J. Lauransan, P. Pineau et M. L. Josien. — *Ann. Chim.*, Paris, 1964, **9**, 213.
(35) E. Greinacher, W. Lüttke et R. Mecke. — *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, 1955, **59**, 23.
(36) M. A. Pariseau, I. Suzuki et J. Overend. — *J. chem. Phys.*, 1965, **42**, 2335.
(37) M. Eliashevich. — *C.R. Acad. Sci. URSS*, 1940, **28**, 605.

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique*.
Dépôt légal 1e trimestre 1972. — N° 2392.
IMPRIMERIE DURAND — 28-LUISANT.

Extrait du *Journal de Chimie Physique*, 1972, n° 1 p. 171.

N° 25. — III. — INTERPRÉTATION DES VARIATIONS DE COEFFICIENTS D'ANHARMONICITÉ ET DE FRÉQUENCES HARMONIQUES OBSERVÉES PAR DISSOLUTION DES MOLÉCULES H_2O, D_2O ET HOD (*),

par André Burneau et Jacques Corset.

(Laboratoire de Spectrochimie Moléculaire, Université de Paris VI, 9, quai Saint-Bernard, 75-Paris, 5e.)

(Manuscrit reçu le 28.7.71.)

SOMMAIRE

Les coefficients d'anharmonicité x_{ss} et $x_{ss'}$ ont été évalués à partir des spectres des molécules H_2O, D_2O et HOD dissoutes, quasi libres ou engagées dans des complexes 1-1 avec des bases. Les modifications spectrales observées pour les molécules d'eau en solution dans le tétrachlorure de carbone peuvent s'interpréter par un changement de la configuration d'équilibre. Quand les molécules H_2O et D_2O sont en interaction avec une seule molécule de base, les vibrateurs OH ou OD sont pratiquement découplés, x_{13} diminuant par rapport à l'état gazeux; la valeur de x_{33} montre de plus que la fonction énergie potentielle du vibrateur libre n'est pas déformée. Les résultats expérimentaux de Greinacher, Lüttke et Mecke (1955) ne peuvent pas être analysés dans l'approximation du vibrateur diatomique. Pour des complexes ... HOH ... B, le coefficient x_{13} diminue quand la basicité du solvant B augmente: cette diminution peut provenir en partie de la distorsion des molécules H_2O.

SUMMARY

Anharmonicity constants x_{ss} and $x_{ss'}$ have been calculated from spectra of dissolved H_2O, D_2O and HOD molecules, quasi free or in 1-1 complexes with bases. Spectral modifications observed for solutions of water in carbon tetrachloride may be related to a change in the equilibrium configuration of the molecules. When H_2O or D_2O interacts with only one basic enough molecule, OH or OD vibrators become uncoupled, x_{13} being lowered with respect to the vapor state; furthermore x_{33} value shows that the potential energy function of the free vibrator is undistorted.

The experimental results of Greinacher, Lüttke and Mecke (1955) should not be analysed in the diatomic vibrator approximation. For B ... HOH ... B complexes, x_{13} decreases when the basicity of the solvent B increases: this diminution may partly proceed from the distortion of H_2O molecules.

ntroduction.

Après avoir attribué (1) les spectres de vibration, dans le moyen et le proche infrarouge, des molécules H_2O, D_2O et HOD quasi libres et de quelques complexes 1-1 (HOH...B, DOD...B, HOD...B, DOH...B) et 1-2 (B...HOH...B) en solution [1], nous analyserons ces spectres en limitant le terme spectral aux constantes quadratiques en $\left(v + \frac{1}{2}\right)$ et aux vibrations intramoléculaires (2, 3) [2]:

$$G(v_1, v_2, v_3) = \frac{E_v}{hc} + \sum_s \omega_s \left(v_s + \frac{1}{2}\right) - \sum_{s \leqslant s'} x_{ss'} \left(v_s + \frac{1}{2}\right)\left(v_{s'} + \frac{1}{2}\right).$$

Pour discuter l'influence des interactions moléculaires sur les fréquences harmoniques ω_s et les coefficients d'anharmonicité x_{ss} et $x_{ss'}$, nous utiliserons les résultats du calcul présenté dans un article précédent (3).

A. — Évaluation des coefficients d'anharmonicité.

Le calcul des coefficients x_{ss} et $x_{ss'}$ peut être fait à partir de divers groupes de transitions $\nu(v_1, v_2, v_3)$. En utilisant les premières transitions harmoniques et de combinaisons, nous obtenons par exemple [3]

$$x_{ss} = \frac{1}{2}\,[2\nu(v_s = 1) - \nu(v_s = 2)] \quad (1)$$

$$x_{ss} = \frac{1}{6}\,[3\,\nu(v_s = 1) - \nu(v_s = 3)] \quad (2)$$

$$x_{ss} = \frac{1}{6}\,[3\nu(v_s = 2) - 2\nu(v_s = 3)] \quad (3)$$

$$x_{ss} = \frac{1}{2}\,[2\nu(v_s = 1,\ v_{s'} = 1) - \nu(v_{s'} = 1) - \nu(v_s = 2,\ v_{s'} = 1)] \quad (4)$$

$$x_{ss} = \frac{1}{2}\,[2\nu(111) + \nu(v_{s'} = 2) + 2\nu(v_s = 1) - \nu(v_s = 2,\ v_{s''} = 1) - \nu(v_{s'} = 2,\ v_{s''} = 1) - 2\nu(v_s = 1,\ v_{s'} = 1)] \quad (5)$$

$$x_{ss'} = \nu(v_s = 1) + \nu(v_{s'} = 1) - \nu(v_s = 1,\ v_{s'} = 1) \quad (6)$$

$$x_{ss'} = \nu(v_s = 1,\ v_{s''} = 1) + \nu(v_{s'} = 1,\ v_{s''} = 1) - \nu(v_{s''} = 1) - \nu(111) \quad (7)$$

$$x_{ss'} = \frac{1}{2}\,[\nu(v_s = 2) + \nu(v_{s'} = 1) - \nu(v_s = 2,\ v_{s'} = 1)] \quad (8)$$

$$x_{ss'} = 2\nu(v_s = 1,\ v_{s''} = 1) + \nu(v_s = 1,\ v_{s'} = 1) + \nu(v_{s'} = 1,\ v_{s''} = 2) - \nu(v_{s''} = 2) - \nu(v_s = 1) - 2\nu(111). \quad (9)$$

(*) Ce travail fait partie de la thèse de Doctorat ès sciences physiques de André Burneau, enregistrée au CNRS sous le numéro AO 6526.

[1] Les bases B utilisées sont l'hexaméthylphosphoramide (HMPT) et les ions halogénures du bromure de tétrabutylammonium (Bu_4NBr) et du chlorure de tétraéthylammonium (Et_4NCl) (1).

[2] Les indices s et s' varient de 1 à 3 dans le terme spectral; les coordonnées normales Q_s ont déjà été définies (1).

[3] Dans les relations (1 à 9), les indices s, s', s'' sont tous différents et nous n'explicitons que les nombres quantiques non nuls de l'état final.

L'ensemble des résultats du tableau II et en particulier les relations (10 *bis*), sont donc interprétables en admettant, en première approximation, que seules les fréquences harmoniques ω_1 et ω_3 ont diminué lors de la dissolution.

Les relations (10) montrent de plus que ces variations correspondent à des modifications symétriques de constantes de force ([3]) :

$$\Delta f_{13} = + 0{,}018 \text{ mdyn./Å}$$

et

$$\Delta f_{11} = \Delta f_{33} = - 0{,}178 \text{ mdyn./Å}$$

par rapport à l'état gazeux, soit

$$f_{11} = f_{33} = 8{,}275 \text{ mdyn./Å}$$

et

$$f_{13} = - 0{,}082 \text{ mdyn./Å}$$ ([3]) :

l'accord avec les valeurs expérimentales est alors satisfaisant sur l'ensemble du spectre pour les trois molécules isotopiques (tableau II). Ces variations de constantes de force ne correspondent pas de façon univoque aux dérivées secondes du potentiel de perturbation V_p ([3]) : elles peuvent provenir aussi d'un allongement des deux liaisons de l'ordre de 0,003 Å et d'une diminution d'angle de 1 degré environ lors de la dissolution [tableau VII et figure 8 de la référence ([3])] contrairement à une estimation antérieure ([8]).

Il est difficile de préciser davantage les paramètres du potentiel de perturbation : à l'aide des équations (16) (appendice I), on évalue l'allongement de liaison à (0,002 ± 0,001) Å ; mais l'erreur sur les dérivées secondes de V_p est de 100 % :

$$p_{11} = p_{33} = (- 0{,}05 \pm 0{,}05) \text{ mdyn.Å}^{-1}.$$

2. — *Complexes* 1-1.

a) *Cas de* HOD.

Le coefficient d'anharmonicité x_{33} de $(HOD)_{1\text{-}D\text{-}1}$, complexe de structure HOD...(HMPT), n'est pas modifié par rapport à l'état gazeux (tableau I) ; ceci suggère que l'anharmonicité du vibrateur OH libre est indépendante de la complexation sur l'autre liaison. Nos résultats confirment ainsi la structure du complexe 1-1 déjà admise ([8]) et indiquent que la fonction potentielle de la liaison libre n'est pratiquement pas déformée. L'augmentation de $\nu(001)$ d'une dizaine de cm^{-1}, observée pour $(HOD)_{1\text{-}D\text{-}1}$ ([1]), ne correspond pas à une variation d'anharmonicité du vibrateur OH libre ; il peut traduire une modification de x_{13} ou de ω_3 que nous n'avons pas pu mesurer.

De la même façon, dans le cadre de nos notations ([1]) le coefficient x_{33} du complexe DOH...(HMPT) reste caractéristique d'un vibrateur OD (tableau I).

La fréquence d'un vibrateur OH en interaction avec une molécule de HMPT ou avec les anions Br^- et Cl^- est de 300 à 350 cm^{-1} plus petite que dans la molécule HOD isolée ([1]), ce qui correspond à une diminution de constante de force de 15 à 20 %. Un tel effet peut provenir d'un allongement de 0,02 à 0,03 Å de la liaison à l'équilibre, cette estimation n'étant valable que si l'anharmonicité du vibrateur varie peu par une association [tableau VII et figure 8 de la référence ([3])]. Malheureusement, nous n'avons pas mesuré x_{11} qui nous aurait renseignés sur cette anharmonicité.

b) *Cas de* H_2O *et* D_2O.

Pour ces molécules, les coefficients x_{22}, x_{12} et x_{23} n'ont pratiquement pas varié par complexation, alors que x_{33} et x_{13} sont profondément modifiés (tableau I) : x_{13} diminue fortement, tandis que x_{33} augmente et prend la valeur qui caractérise un vibrateur non pertrubé OH, pour $(H_2O)_{1\text{-}1}$, ou OD pour $(D_2O)_{1\text{-}1}$:

$$x_{33}(\text{HOH} \ldots \text{B}) \simeq x_{33}(\text{HOD} \ldots \text{B}) \simeq x_{33}(\text{HOD gaz})$$
$$x_{33}(\text{DOD} \ldots \text{B}) \simeq x_{33}(\text{DOH} \ldots \text{B}) \simeq x_{11}(\text{HOD gaz}).$$

Ces phénomènes traduisent la diminution de la constante de force f_{11} et le découplage concomitant des vibrateurs de H_2O ou D_2O dans le complexe 1-1 [fig. 3 de la référence ([3])].

Les vibrateurs étant pratiquement découplés, il aurait été intéressant de mesurer le coefficient x_{11} du vibrateur associé, qui aurait renseigné sur l'anharmonicité de la liaison hydrogène [fig. 6 B de la référence ([3])]. Le faible coefficient d'extinction des transitions harmoniques correspondantes rend cette mesure difficile. Pour $(H_2O)_{1\text{-}1}$, nos mesures, imprécises parce que à la limite des possibilités d'observation, suggèrent que x_{11} est d'environ 185 cm^{-1}, ce qui correspondrait à une augmentation importante de l'anharmonicité de la liaison OH associée [4].

3. — *Complexe* 1-2.

a) *Analyse des résultats expérimentaux de* Greinacher, Lüttke *et* Mecke ([5]).

Greinacher et coll. ont étudié le spectre infrarouge de solutions binaires H_2O-solvants accepteurs de protons ([5]) dans lesquelles on peut admettre que la plupart des molécules H_2O sont engagées dans un complexe 1-2 ([1, 8]).

Pour étudier l'évolution de l'anharmonicité en solution, ces auteurs ont analysé leurs résultats à l'aide de la relation :

$$\frac{\nu(v)}{v} = - xv + (\omega - x) \qquad (11)$$

et déduisent x en étudiant graphiquement les « fréquences réduites » $\frac{\nu(v)}{v}$ en fonction de v ; ils ne précisent ni la nature des transitions utilisées, ni la signification du coefficient ainsi obtenu. Cependant, la relation (11) n'est applicable que pour des molécules diatomiques, dont les transitions sont

[4] *Note ajoutée sur épreuve :* des résultats récents nous ont permis de montrer que les interprétations sur lesquelles s'appuie cette hypothèse doivent être reconsidérées [voir note [4] de la réf. ([1])].

définies par un seul nombre quantique. Certes, une relation analogue existe pour les molécules polyatomiques ne possédant pas de vibration dégénérée :

$$\frac{\nu(v_s,\ v_{s'}=0)}{v_s} = -x_{ss}v_s + \left(\omega_s - x_{ss} - \sum_{s'}\frac{x_{ss'}}{2}\right) \qquad (12)$$

(avec $s \neq s'$).

Mais la relation (12) ne fournit le coefficient x_{ss} associé à une coordonnée normale q_s donnée, que si l'on utilise des transitions mettant en jeu le seul nombre quantique v_s. On ne peut donc réaliser la représentation des fréquences réduites en fonction du nombre quantique que si l'on considère une transition fondamentale et ses harmoniques, à l'exclusion des transitions de combinaison.

Dans la figure 1 que nous avons établie à partir des données de Greinacher et coll. (5), la « droite » supérieure AD pour H_2O vapeur a été obtenue à l'aide de $\frac{\nu(100)+\nu(001)}{2}$, $\frac{\nu(101)}{2}$, $\frac{\nu(201)}{3}$ et $\frac{\nu(301)}{4}$ qui définissent respectivement les points A, B, C et D. Aucun de ces points ne permet d'utiliser la relation (12) et la pente ainsi obtenue ne correspond pas à un coefficient x_{ss} caractéristique d'une seule vibration de H_2O. Une analyse plus détaillée montre que cette « droite » comporte deux parties. D'après la relation (6), la pente du segment AB a pour valeur $-\frac{x_{13}}{2}$. Au contraire, le segment BD n'a pas de signification simple; il s'agit en effet de la représentation :

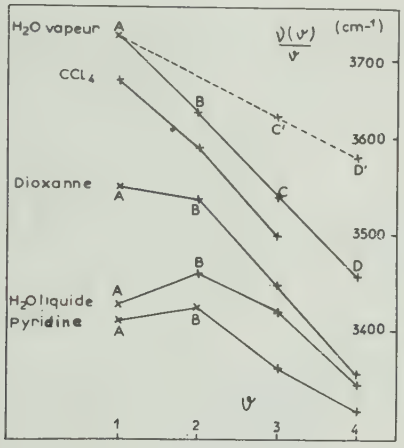


Fig. 1. — Fréquences réduites $\frac{\nu(v)}{v}$ en fonction du nombre quantique vibrationnel v, pour diverses solutions de H_2O, selon Greinacher et coll. (5).

$$\frac{\nu(v_s,\ v_{s'}=1)}{(v_s+1)} = f(v_s+1).$$

Or à l'aide du terme spectral choisi, on obtient :

$$\nu(v_s,\ v_{s'}=1) = \omega_{s'} + v_s\omega_s - 2x_{s's'} - x_{ss}(v_s+1)v_s - x_{ss'}\left[v_s + \frac{1}{2}(v_s+1)\right] - \sum_{s''}\left(\frac{x_{ss''}}{2}v_s + \frac{x_{s's''}}{2}\right) \qquad (14)$$

avec s, s', s'' tous différents dans les relations (13 et 14).

Dans (14), il ne se dégage donc aucune relation linéaire entre $\frac{\nu(v_s,\ v_{s'}=1)}{(v_s+1)}$ et (v_s+1). En fait, les trois points B, C et D définissent approximativement une droite qui, pour l'état gazeux, prolonge le segment AB; il s'agit d'une coïncidence fortuite puisque la pente du segment BD est une combinaison complexe de divers coefficients [5].

La relation (11) ne conduit donc pas directement à l'étude d'un coefficient x caractéristique de la liaison OH, comme Greinacher et coll. l'ont supposé [6]. La figure montre d'ailleurs que, pour l'état gazeux, on peut obtenir une autre « droite » en utilisant $\frac{\nu(102)}{3}$ et $\frac{\nu(103)}{4}$ pour les points C' et D'.

La valeur du coefficient x_{13} correspondant à diverses solutions diminue quand la basicité du solvant augmente (5). Dans la pyridine ou H_2O liquide pur, on observe même un x_{13} apparent légèrement négatif. L'attribution que nous avons proposée (1) pour les solutions ternaires H_2O — HMPT — CCl_4 concentrées en HMPT, conduit à une observation analogue : $x_{13} \simeq -15$ cm^{-1}.

b) Variation du coefficient x_{13} apparent : distorsion du complexe 1-2 *et forme de la bande* ν (101).

Pour le complexe 1-2 avec H_2O, la diminution du coefficient x défini par Greinacher et coll. (5), avec le modèle diatomique a été interprétée de façon opposée par une diminution (9) ou une augmentation (10) d'anharmonicité des vibrateurs OH. Nous allons voir que ces deux points de vue restent envisageables dans le cadre de la nouvelle analyse présentée ci-dessus; nous proposerons cependant pour terminer une autre interprétation qui ne fait pas intervenir directement des variations d'anharmonicité.

Si l'on admet que le complexe 1-2 est *symétrique* à chaque instant, une diminution de x_{13} peut correspondre à une diminution de l'anharmonicité des vibrateurs OH [figure 6 A de la référence (3)] en accord avec la conclusion de Pimentel et McClellan (9). Mais on peut aussi considérer, par un raisonnement analogue à celui de Foldes et Sandorfy (10), que la constante quartique K_{1133} devient prépondérante [relation 14 de la référence (3)].

La diminution de x_{13} peut aussi provenir en partie du découplage des vibrateurs OH à cause de la distorsion de la molécule d'eau dans le complexe 1-2. En effet, si la perturbation d'un vibrateur « associé » dépend du temps, non seulement la longueur à l'équilibre de cette liaison, mais aussi les dérivées supérieures de V_p peuvent évoluer pendant la durée

[5] La signification de la pente du segment BD devient encore plus obscure pour les solutions, car Greinacher et coll. ont alors utilisé le centre de gravité de massifs d'absorption complexes (5).

[6] Le coefficient $x = \frac{x_{13}(H_2O)}{2}$ étudié par Greinacher et coll. (5) avec le segment AB (fig. 1) n'est égal, de façon approchée, au coefficient caractéristique de la liaison OH que si la molécule H_2O est symétrique (3, 15).

de vie du complexe (3). A un instant donné, il existe donc une répartition de complexes ayant des constantes de force différentes [7]. Avec une telle distribution pour les deux liaisons OH associées, la plus grande partie des molécules H_2O engagées dans des complexes 1-2 sont dans un état *dissymétrique* tel que leurs vibrateurs sont partiellement découplés et que leur coefficient x_{13} est plus petit qu'à l'état gazeux, sans qu'il y ait diminution de l'anharmonicité [figure 3 de la référence (3)]. On attend de cette façon que la bande $\nu(101)$ soit dissymétrique, son maximum étant reporté vers les hautes fréquences (appendice II). C'est ce qui est effectivement observé pour H_2O liquide, au moins dans la mesure où l'on admet que la bande $\nu(101)$ constitue l'essentiel du massif vers 6 900 cm^{-1}. Ceci peut donc expliquer en partie la diminution du coefficient x_{13} apparent évalué en utilisant le maximum des transitions $\nu(100)$, $\nu(001)$ et $\nu(101)$. Cette hypothèse de distorsion des molécules dans l'eau liquide a déjà été utilisée par Schiffer et Hornig (14) : elle peut être étayée par l'abaissement de x_{13}. Nous devons cependant rester prudents dans nos conclusions, car d'autres perturbations peuvent intervenir, en particulier une résonance entre les niveaux (101) et (021) [tableau II de la référence (3)]. Nous nous proposons d'étudier ultérieurement ce problème plus en détail.

Conclusion.

La signification des coefficients d'anharmonicité d'une molécule XH_2 est complexe. Néanmoins la variation de ces coefficients sous l'effet de la dissolution renseigne sur l'évolution du couplage des vibrateurs. D'autre part, les variations de fréquences harmoniques peuvent être interprétées en partie par des modifications de configuration d'équilibre.

Remerciements.

Nous exprimons notre gratitude à Mademoiselle Josien, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, à Monsieur le Professeur Sandorfy, de l'Université de Montréal et à Monsieur Lascombe, Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux, pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail et pour les discussions dont ils nous ont fait bénéficier.

[7] Pour expliquer la largeur des bandes d'absorption des vibrateurs XH engagés dans des liaisons hydrogène, divers auteurs ont admis une distribution de constantes de force provenant soit de la variation des distances XH ... B au cours des vibrations externes (11, 12), soit des influences intermoléculaires renforcées par l'augmentation d'anharmonicité du vibrateur XH par rapport à l'état gazeux (13). Il n'est pas important de distinguer ces effets pour le raisonnement qualitatif développé ici : on peut admettre cependant que la distribution de constantes de force quadratiques provient, pour l'essentiel, du produit des constantes cubiques par les variations de longueur à l'équilibre [relation 5 de la référence (3)].

Appendice I.

Évaluation, à partir des spectres, des paramètres du potentiel de perturbation V_p représentant la dissolution dans le cas d'un groupement diatomique.

Nous appliquons ici, au cas des groupements diatomiques, les relations générales utilisées précédemment pour représenter l'énergie potentielle d'une molécule en solution (3). Pour simplifier l'écriture, nous notons f_2, f_3, ... les constantes de forces quadratiques, cubiques, ... du groupement et p_1, p_2, ... les dérivées premières, secondes, ... du potentiel de perturbation [relations 1 à 8 de la référence (3)].

Pour un groupement diatomique, on a [relations 10, 12 et 13 de la référence (3)] :

$$\omega = \frac{1}{2\pi c}\left(\frac{f_2}{\mu}\right)^{1/2} \qquad \text{et} \qquad x = \frac{a}{\mu}\left[\left(\frac{f_3}{f_2}\right)^2 - \frac{3}{5}\frac{f_4}{f_2}\right]$$

où μ est la masse réduite du groupement et avec $a = \dfrac{5h}{192\pi^2 c}$.

Si les perturbations sont *assez faibles*, on peut limiter V_p aux termes quadratiques. Les variations de constantes de force par dissolution s'expriment alors [relations 5 à 7 de la référence (3)] :

$$\Delta f_2 = p_2 + f_3\delta; \quad \Delta f_3 = f_4\delta \qquad \text{et} \qquad \Delta f_4 = 0;$$

δ est l'allongement de la liaison, à l'équilibre, par rapport à l'état gazeux. On obtient :

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_{gaz}} = \frac{p_2 + f_3\delta}{2f_2}$$

$$\frac{\Delta x}{x_{gaz}} = \frac{f_3\delta\left(-2f_3^2 + \frac{13}{5}f_2f_4\right) + p_2\left(-2f_3^2 + \frac{3}{5}f_2f_4\right)}{f_2\left(f_3^2 - \frac{3}{5}f_2f_4\right)}. \qquad (15)$$

Les constantes f caractérisent, dans ces relations, le groupement à l'état gazeux, bien que l'exposant g ait été supprimé (3).

Dans la fonction potentielle de la molécule d'eau à l'état gazeux [tableau III de la référence (3)], on peut utiliser la partie qui caractérise l'élongation pour étudier un groupement OH ou OD ; on a alors :

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_{gaz}} = -3{,}50\,\delta + 0{,}0592\,p_2$$

$$\frac{\Delta x}{x_{gaz}} = -7{,}57\,\delta - 0{,}393\,p_2$$

ω et x étant exprimés en cm^{-1}, p_2 en mdyn.$Å^{-1}$ et δ en Å. On voit qu'un allongement de liaison provoque une diminution à la fois de ω et de x, tandis qu'une variation de p_2 négative correspond à une diminution de ω et une augmentation de x.

Pour le groupement OH de HOD, par exemple, on a (4) :

$$p_2 = 0{,}00107\,\Delta\omega - 0{,}0231\,\Delta x$$
$$10^3\delta = -0{,}0555\,\Delta\omega - 0{,}392\,\Delta x. \qquad (16)$$

La connaissance de p_2 et δ fournit directement la dérivée première de V_p [3]. Dans le cas où l'on ne connaît pas Δx(OH) de HOD, on peut utiliser la variation de x_{13} (H_2O), si elle est assez faible et à condition que H_2O soit perturbée symétriquement [3, 15]; on a alors : $\Delta x(\mathrm{OH}) \simeq \frac{1}{2}\Delta x_{13}(H_2O)$.

Ainsi, pour les solutions d'eau dans le chloroforme et le chlorure de méthylène, on peut admettre $\Delta x(\mathrm{OH}) \simeq -3$ et -4 cm^{-1} respectivement (tableau I).

Si l'on considère que la précision sur $\Delta\omega$ et Δx est de 4 et 2 cm^{-1}, on obtient les erreurs suivantes sur p_2 et δ : $\Delta p_2 = \pm 0{,}05$ mdyn.Å^{-1} et $\Delta\delta = \pm 10^{-3}$Å, ce qui conduit à une erreur relative importante parce que, par définition, les relations (15) ne sont utilisables que pour les faibles perturbations.

Appendice II.

Influence, sur la fréquence de la bande $\nu(101)$, *de la distorsion des molécules* H_2O *en interaction avec deux molécules acceptrices de protons.*

Nous discuterons ici les résultats d'un calcul qui a été fait suivant la méthode présentée dans l'article II [3]. Dans la figure 2, on considère, arbitrairement, que l'anharmonicité des vibrateurs de la molécule H_2O ne varie pratiquement pas lors de la formation de liaisons hydrogène : les coefficients de Lippincott-Pliva sont ceux de la molécule à l'état gazeux [relations 21 et figure 6 de la référence [3]]. La distorsion des molécules d'eau engagées dans des complexes 1-2 est représentée par une distribution des constantes de force quadratiques d'élongation f_{11} et f_{33} [3]. Les courbes (*a*) correspondent aux molécules H_2O symétriques à un instant donné. Les courbes (*b*) et (*c*) s'appliquent aux molécules pour lesquelles f_{33} ou f_{11} ont les valeurs extrêmes étudiées. Enfin, les courbes (*d*) et (*e*) représentent les états dans lesquels f_{33} ou f_{11} possèdent la valeur moyenne de la distribution; nous avons utilisé pour celle-ci la valeur $f^0 = 7{,}27$ mdyn.Å^{-1}.

Pour $\Delta f = 0$, les courbes (*a*) représentent la fréquence de la transition $\nu(101)$ d'une molécule H_2O symétrique telle que $f_{11} = f_{33} = f^0$: soit $\nu^0(101) = 6\,666$ cm^{-1} [3]. On peut relier $\nu(101)$ pour un complexe quelconque à $\nu^0(101)$ suivant la relation : $\nu(101) = \nu^0(101) + \Delta\omega - 2\Delta x_a - \frac{1}{2}\Delta x_b$

en posant : $\omega = \omega_1 + \omega_3$, $x_a = x_{11} + x_{33} + x_{13}$ et $x_b = x_{12} + x_{23}$.

La figure 2 A montre la variation de $\nu(101)$ liée seulement à $\Delta\omega$: $\nu^A(101) = \nu^0(101) + \Delta\omega$. On obtient alors des droites pour $\nu^A(101)$ en fonction de Δf; en effet, nous avons montré précédemment que $\frac{\Delta(\omega_1 + \omega_3)}{\Delta(f_{11} + f_{33})} = \text{constante}$ [3]. Dans cette approximation, une répartition symétrique de constantes

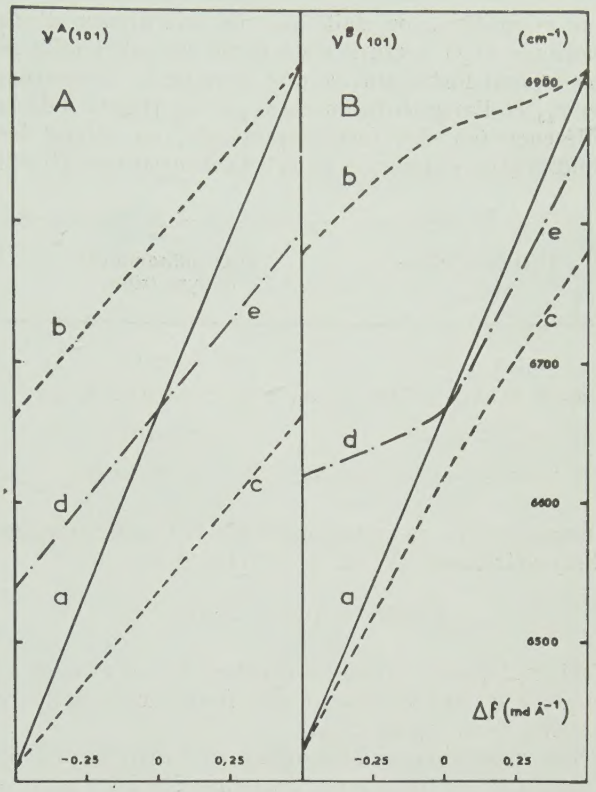


Fig. 2. — Étude théorique de la fréquence des transitions $\nu(101)(H_2O)_{1-2}$ en fonction de la distribution des constantes de force quadratiques d'élongation f_{11} et f_{33}.
Les courbes correspondent à la variation d'une seule ou des deux constantes de force, suivant que la molécule H_2O est symétrique ou non.

Type de molécules	Constantes de force fixes (mdyn.Å^{-1})	Constantes de force variables (mdyn.Å^{-1})
sym. *a*		$f_{11} = f_{33} = f^0 + \Delta f$
dissym. *b*	$f_{33} = f^0 + 0{,}5$	$f_{11} = f^0 + \Delta f$
dissym. *c*	$f_{11} = f^0 - 0{,}5$	$f_{33} = f^0 + \Delta f$
dissym. *d*	$f_{33} = f^0$	$f_{11} = f^0 + \Delta f$
dissym. *e*	$f_{11} = f^0$	$f_{33} = f^0 + \Delta f$

de force conduit à une bande $\nu(101)$ symétrique et centrée sur $\nu^0(101)$.

Dans la figure 2 B, nous avons tenu compte, en plus, de l'évolution des coefficients d'anharmonicité :

$$\nu^B(101) = \nu^A(101) - 2\Delta x_a - \frac{1}{2}\Delta x_b.$$

Δx_b ne dépend pratiquement pas de f_{11} et f_{33} [3]. Au contraire Δx_a fait intervenir l'évolution des coefficients d'anharmonicité x_{11}, x_{33} et x_{13} que nous avons étudiée dans l'article II [3]. On attend que Δx_a soit nul pour une perturbation symétrique puisque nous n'avons pas introduit de variations d'anharmonicité [figure 6 A, courbes pour $\alpha_1 = \alpha_3 = 0$ dans la référence [3]] : c'est pourquoi les courbes (*a*) sont pratiquement superposables dans les figures 2 (A et B).

En opposition, on sait que les vibrateurs d'une molécule H_2O perturbée de façon dissymétrique se découplent fortement, ce qui entraîne la diminution de x_{13} et l'augmentation de x_{11} et x_{33} [figure 3 de la référence ([3])]. De façon approchée, on attend les modifications indiquées dans le tableau suivant ([3, 15]) :

H_2O symétrique	H_2O suffisamment dissymétrique
$x_{13} \simeq 2x(OH)$	$x_{13} \simeq 0$
$x_{11} \simeq x_{33} \simeq \frac{1}{2} x(OH)$	$x_{11} \simeq x_{33} \simeq x(OH) \simeq 83$ cm^{-1}
$x_a \simeq 3x(OH)$	$x_a \simeq 2x(OH)$

Donc, on aura, pour une molécule H_2O suffisamment dissymétrique : $\Delta x_a \simeq -x(OH)$; d'où :

$$\nu^B(101) - \nu^A(101) \simeq 2x(OH).$$

Ceci explique pourquoi les courbes (*b*, *c*, *d* et *e*) de la figure 2 B sont toujours à une fréquence supérieure à celles de la figure 2 A.

En conclusion, si l'on admet une distribution de constantes de force pour les molécules H_2O perturbées par leurs deux protons, on attend une augmentation de la fréquence de la bande ν (101), sans même qu'intervienne une variation d'anharmonicité des vibrateurs.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. Burneau et J. Corset. — *J. Chim. Phys. Physico-chim. Biol.*, 1972, **69**, 142.
(2) A. Burneau. — *Thèse* 3e *cycle*, Paris, 1970.
(3) A. Burneau et J. Corset. — *J. Chim. Phys. Physico-chim. Biol.*, 1972, **69**, 153.
(4) W. S. Benédict, N. Gailar et E. K. Plyler. — *J. chem. Phys.*, 1956, **24**, 1139.
(5) E. Greinacher, W. Lüttke et R. Mecke. — *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, 1955, **59**, 23.
(6) B. T. Darling et D. M. Dennison. — *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 128.
(7) W. F. Libby. — *J. chem. Phys.*, 1943, **11**, 101.
(8) P. Saumagne. — *Thèse*, Bordeaux, 1961.
P. Saumagne et M. L. Josien. — *Bull. Soc. chim.*, 1958, p. 813.
(9) G. C. Pimentel et A. L. Mc Clellan. — *The Hydrogen Bond*, *Freeman*, San Francisco, 1960.
(10) A. Foldes et C. Sandorfy. — *J. Mol. Spectrosc.*, 1966, **20**, 262.
(11) M. I. Batuev. — *Zh. Fiz. Khim.*, 1949, **23**, 1399.
(12) E. R. Lippincott et R. Schroeder. — *J. chem. Phys.*, 1955, **23**, 1099.
(13) S. Bratož et S. Hadži. — *J. chem. Phys.*, 1957, **27**, 991.
(14) J. Schiffer et D. F. Hornig. — *J. chem. Phys.*, 1968, **49**, 4150.
(15) A. Burneau. — En préparation.

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique*. — Dépôt légal 1er trimestre 1972. — N° 2392
IMPRIMERIE DURAND — 28-LUISANT. *Imprimé en France.*